

# **Környezeti szennyezők ártalmatlanítása UV- és látható fényre aktív titán-dioxid alapú fotokatalizátorokkal**

Doktori (Ph.D.) értekezés

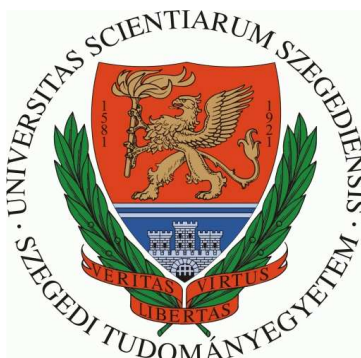
**Veréb Gábor**

Témavezetők:

**Dr. Dombi András** (egyetemi tanár, SZTE, Környezatkémiai Kutatócsoport)

**Dr. Mogyorósi Károly** (tudományos munkatárs, SZTE, Környezatkémiai Kutatócsoport)

**Környezettudományi Doktori Iskola**



**Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar,  
Kémiai Tanszékcsoport, Környezatkémiai Kutatócsoport**

**Szeged  
2014.**

## **TARTALOMJEGYZÉK**

1. BEVEZETÉS.....	4
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	5
2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások.....	5
2.2. Heterogén fotokatalízis.....	5
2.3. A titán-dioxid (TiO <sub>2</sub> ).....	7
2.4. Titán-dioxid alapú módosított fotokatalizátorok.....	9
2.5. Fertőtlenítés titán-dioxiddal .....	11
2.6. Fotokatalizátorok rögzítési módszerei.....	17
3. CÉLKITŰZÉSEK .....	22
4. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK .....	23
4.1. Felhasznált anyagok .....	23
4.1.1. Fotokatalizátor immobilizálására felhasznált anyagok .....	23
4.1.2. Vizsgált, kereskedelmi forgalomban kapható fotokatalizátorok.....	23
4.1.3. Saját készítésű fotokatalizátorok előállításához felhasznált anyagok .....	23
4.1.4. Alkalmazott modellszennyezők .....	24
4.1.5. Elektron spin rezonancia (ESR) mérésekhez felhasznált anyagok .....	24
4.1.6. Vas-oxalát aktinometriához felhasznált anyagok.....	24
4.2. Módszerek .....	25
4.2.1. Fotokatalitikus aktivitások jellemzése.....	25
4.2.1.1. Szuszpenziós kísérletekhez használt fotoreaktorok .....	25
4.2.1.2. Fertőtlenítő hatás vizsgálata .....	27
4.2.1.3. Immobilizált fotokatalizátort alkalmazó fotoreaktor.....	29
4.2.2. Folyadékkromatográfia .....	30
4.2.3. Elektron spin rezonancia (ESR) mérések .....	30
4.2.4. Vas-oxalát aktinometria .....	32
4.2.5. Fényintenzitás mérő .....	33
4.2.6. Kalcináló kemence .....	34
4.2.7. A minták anyagszerkezeti jellemzése.....	34
4.2.7.1. Alkalmazott elektronmikroszkópok .....	34
4.2.7.2. Röntgendiffraktometria .....	34
4.2.7.3. Diffúz reflexiós spektrometria.....	34
4.2.7.4. Fajlagos felület meghatározása .....	35
4.2.7.5. A fotokatalizátorok elemtartalmának, illetve felületének vizsgálata. ....	35
4.2.8. Fényforrások jellemzése.....	35
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK.....	36
5.1. Titán-dioxid (TiO <sub>2</sub> ) alapú fotokatalizátorok előállítása .....	36
5.1.1. Lánghidrolízissel előállított, nem adalékolt titán-dioxid előállítása .....	36
5.1.2. Vassal módosított titán-dioxid előállítása .....	36
5.1.3. Nitrogénnel módosított titán-dioxid előállítása.....	37
5.1.4. Ezüsttel módosított titán-dioxid előállítása .....	37
5.1.5. Arannyal módosított titán-dioxid előállítása .....	38
5.1.6. Nitrogénnel és kénnel módosított titán-dioxid előállítása.....	38
5.1.7. Jódal módosított titán-dioxid előállítása.....	38
5.1.8. Rutil fázisú titán-dioxidok előállítása.....	39
5.2. Fotokatalizátorok anyagszerkezeti jellemzése .....	42
5.3. Fotokatalizátorok aktivitásának jellemzése.....	49
5.3.1. Szerves szennyezőanyagok fotokatalitikus ártalmatlanítása.....	49
5.3.2. <i>E. coli</i> -val szennyezett vizek fotokatalitikus tisztítása.....	52
5.3.3. A fotokatalizátorokkal elért eredmények összegzése.....	58

5.4. Elektron spin rezonancia (ESR) mérések .....	60
5.4.1. Aldrich rutil (TiO <sub>2</sub> -AR) .....	60
5.4.2. TiO <sub>2</sub> -VLP7000 .....	62
5.4.3. TiO <sub>2</sub> -P25 .....	64
5.4.4. TiO <sub>2</sub> -I .....	64
5.4.5. TiO <sub>2</sub> -N .....	64
5.4.6. Az ESR mérések eredményeinek összegzése .....	64
5.5. Rutil fázisú titán-dioxidok jellemzése .....	66
5.5.1. Anyagszerkezeti jellemzés .....	66
5.5.2. Fotokatalitikus aktivitás jellemzése .....	69
5.5.3. A rutil fázisú titán-dioxidokkal végzett kísérletek eredményeinek összegzése ....	72
5.6. Fotokatalizátorok hatékonysága napfénnel történő gerjesztés esetében .....	76
5.7. Fotokatalizátorok aktivitásának hullámhossz szerinti függése .....	79
5.7.1. Fényintenzitások meghatározása .....	79
5.7.2. Látszólagos kvantumhasznosítás meghatározása .....	82
5.7.3. Az eredmények kiértékelése .....	83
5.8. Immobilizált fotokatalizátorok .....	85
5.8.1. Titán-dioxid immobilizálása .....	85
5.8.2. Reprodukálhatóság, és tartósság .....	87
5.8.3. Oxidációs köztitermékek .....	88
5.8.4. Kísérletek látható fénnel (VIS) való megvilágítással .....	89
5.8.5. Szabadtéri kísérletek .....	89
6. ÖSSZEFOGLALÁS .....	92
7. SUMMARY .....	95
KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS .....	98
IRODALOMJEGYZÉK .....	99

## **1. BEVEZETÉS**

Logikus a környezetvédelem fontosságának kihangsúlyozásával kezdenem. Ebben a „modern”-nek tartott, sokszor „fejlett” jelzővel illetett 21. századi rohanó, iparosodott, fogyasztói társadalmat nevelő világban ugyanis súlyos környezetvédelmi problémák várnak megoldásra. Szomorúsággal vegyes örömmel tölt el, hogy környezetkutatóként hivatásommal hozzájárulhatok környezetünk védelméhez, még ha nem is vakít el az az illúzió, hogy munkánkkal a természetet szolgáljuk, hiszen elsősorban saját életterünket és a jövő generáció életterét védjük.

A fenntartható fejlődés illúziójával áztatott életvitelünk következtében egyre több szennyezőanyagot juttatunk környezetünkbe, veszélybe sodorva az életünkhöz nélkülözhetetlen tiszta levegőt, édesvízkészleteinket és termőtalajainkat. Az utóbbi évtizedek környezetvédelmi szempontból talán legjelentősebb szemléletváltozása, hogy egyre inkább előtérbe kerülnek az emberi léptékben kimeríthetetlennek számító napfény energiáját hasznosító technológiák, elsősorban az energiatermelési ágazatokban (villamosenergia, hőenergia), de ígéretes lehetőségek rejlenek a napfény hasznosítására innovatív víz-, és levegőtisztítási technológiák területén is. Igen intenzíven vizsgált kutatási területek egyike a heterogén fotokatalízis, mely módszerrel többek között félvezető fotokatalizátorokon alapuló víz- és levegőtisztítási eljárások, öntisztuló felületek kidolgozása vált megvalósíthatóvá.

A heterogén fotokatalízis elsődleges előnye, hogy napenergiát hasznosító módszer. Ezen felül nem szelektív, vagyis a módszerrel minden szerves szennyező anyag ártalmatlanítható, legyen az bármilyen toxikus (pesticidek, gyógyszermaradványok, halogéntartalmú szerves vegyületek, stb.), és kellő időt biztosítva a folyamatoknak akár a teljes mineralizáció is elérhető, vagyis zömében ártalmatlan végtermékek keletkeznek, mint a víz, a szén-dioxid és szervetlen ionok. Megjegyzendő továbbá, hogy a módszer mikroorganizmusok (baktériumok, gombák, vírusok) ártalmatlanítására is alkalmas lehet. Doktori disszertációmban titán-dioxid alapú fotokatalizátorok alkalmazásának lehetőségeit és korlátait vizsgálom, rávilágítva azokra a pontokra, melyek kritikusak a gyakorlati alkalmazás szempontjából. Témavezetőmtől, Dombi Andrásztól azt is megtanultam, hogy az eredményeink bemutatásakor „két téglával kell döngetni a mellkasunk”, és büszkén hangoztatni mindazt, amit elértünk. Ennek a jó tanácsnak igyekszem eleget tenni. Ugyanakkor nem titkolt szándékom, hogy disszertációmban a vizsgált módszer buktatóira is felhívjam a figyelmet, ezzel vállalva, hogy esetenként negatív fényben tüntetem fel az eredményeimet, de felhívva a figyelmet arra, hogy a negatív eredmény is érték, mely lehetőséget teremt arra, hogy más kutatókkal együttműködve a helyes irányba terelhessük egy-egy kutatási terület irányvonalát.

## **2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS**

### **2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások**

A legtöbb esetben a természetes bomlási folyamatokra épülő, mikroorganizmusokat alkalmazó, biotechnológiai víztisztító módszerekkel kellő hatékonysággal és nagyon gazdaságosan ártalmatlaníthatóak a vizekben előforduló szerves szennyező anyagok. Mára azonban olyan antropogén eredetű vegyületek is kikerültek a környezetünkbe, melyekre a természetnek nem volt ideje felkészülni [1]. Gondolok itt a mikroorganizmusok által nem lebontható (esetenként azokra nézve akár mérgező), rezisztens, sokszor toxikus, vagy éppen rákkeltő peszticidekre (melyeket tonnaszám juttatunk szándékosan a környezetünkbe), gyógyszerhatóanyagokra (melyek kibocsátása elkerülhetetlen, mivel a szervezetbe vitt gyógyszereknek csak egy része szívódik fel), és számos egyéb szerves vegyipari termékre (halogénezett szénhidrogének, polikondenzált aromások, stb.). Ezen anyagok hatékony kezeléséhez nélkülözhetlenné vált innovatív kémiai víztisztító technológiák kidolgozása. Az utóbbi évtizedekben igen ígéretes eredményeket szolgáltatott azon vízkezelési módszerek, melyek a „nagyhatékonyságú oxidációs eljárások” gyűjtőnévbe sorolhatók. Ezen módszerek nagy előnye, hogy az esetek többségében káros kémiai adalékanyagok hozzáadása nélkül ártalmatlanítják a szennyező anyagokat. Ezen módszereknek további közös jellemzője, hogy a szennyezők degradációja gyökös reakciók révén valósul meg. Az esetek többségében a vízben lévő oldott oxigént, vagy a lebontandó szennyező anyagokat aktiválják, majd reagáltatják egymással. A keletkező igen reaktív szabadgyökök lehetővé teszik a szennyezők teljes ártalmatlanítását, vagyis a mineralizációt. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások az alábbi csoportokba sorolhatók:

1. oxidálószereken (ózon, hidrogén-peroxid) alapuló eljárások,
2. radiolízisen alapuló módszerek,
3. ultraibolya- illetve nagy energiájú vákuum ultraibolya fotolízisre épülő módszerek,
4. megvilágított félvezető nanorészecskéket alkalmazó heterogén fotokatalitikus eljárások.

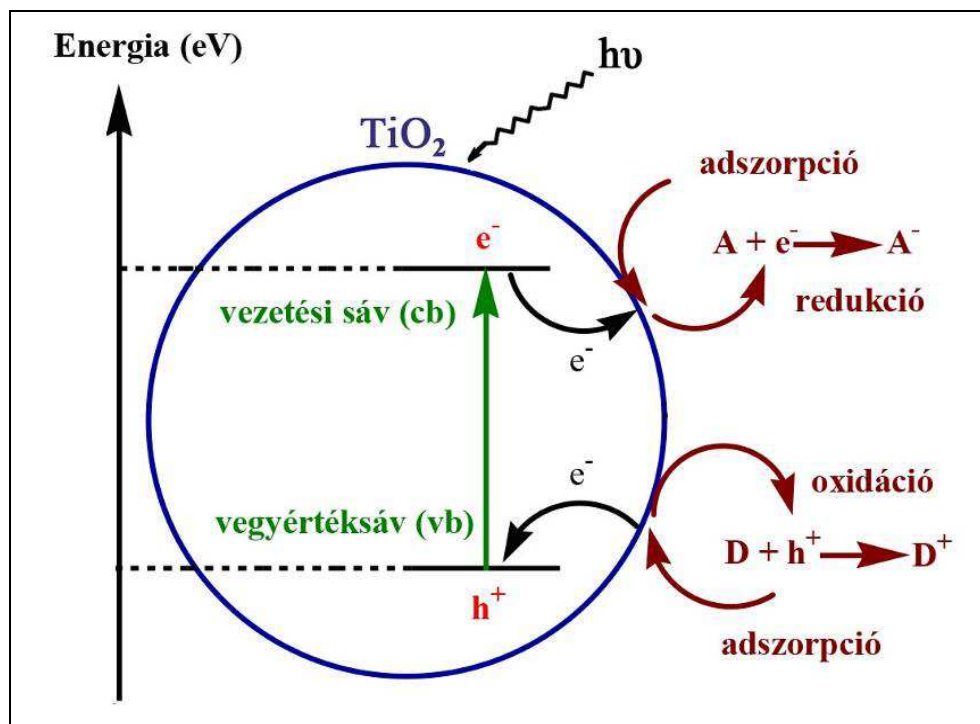
Doktori disszertációmban ez utóbbi témakörrel foglalkozom részletesen.

### **2.2. Heterogén fotokatalízis**

Heterogén fotokatalízis során többfázisú rendszerben, fény és fotokatalizátor (félvezető) együttes jelenléte felgyorsítja, vagy lehetővé teszi valamely kémiai reakció lejátszódását [2, 3]. A heterogén fotokatalízis gyökerei egészen a múlt század közepéig nyúlnak vissza, azonban miután *Fujishima és Honda* 1972-ben, a *Nature*-ben  $\text{TiO}_2$ -elektróddal elvégzett fotokatalitikus

vízbontásról számolt be [4], rohamosan megnőtt az érdeklődés a módszer iránt. Az elmúlt mintegy 4 évtized során tudományos publikációk tízezrei jelentek meg a félvezető anyagokat alkalmazó heterogén fotokatalízis témakörében.

Félvezetőknek nevezzük azon anyagokat, amelyek speciális sáv szerkezetüknek köszönhetően - a körülményektől függően - szigetelőként és vezetőként is viselkedhetnek.

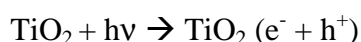


1. ábra

*$\text{TiO}_2$  félvezető sáv szerkezete*

Ahogy az **1. ábra** is mutatja, a betöltött vegyértéksávot meghatározott, az anyagi minőségre jellemző energiaszélességű tiltott sáv választja el a betöltetlen vezetési sávától. Ha energiaközléssel (pl. termikus energia, elektromágneses sugárzás) gerjesztjük a félvezetőt, akkor elektront juttatunk a vegyértéksávból a vezetési sávba, ezáltal az anyag vezetővé válik.

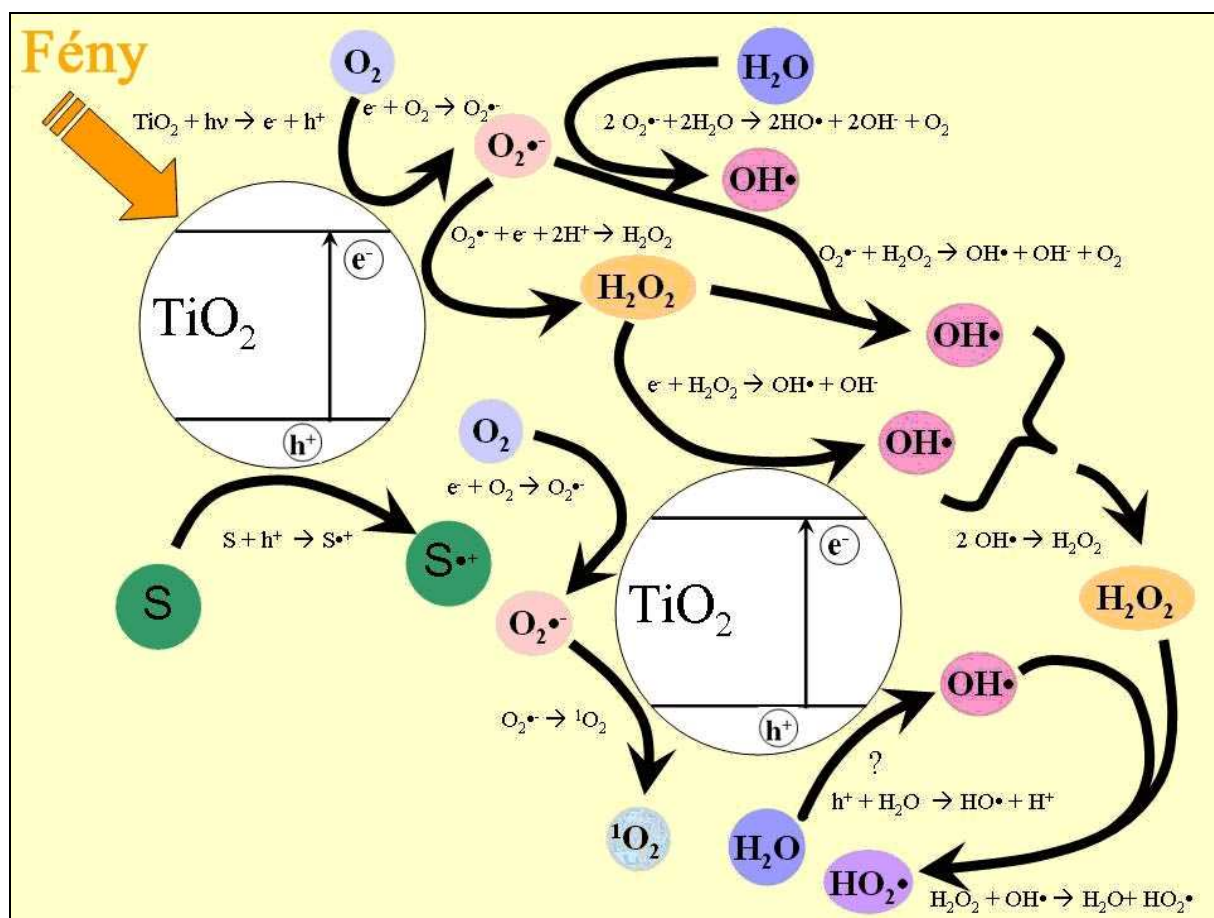
Ha a gerjesztés fénnel történik, a foton energiájának el kell érnie a vegyértéksáv és a vezetési sáv energiaszintjének különbségét ( $h\nu \geq \Delta E$ ), ez a gerjesztési küszöb. A foton abszorpcióját követően elektron kerül a vegyértéksávból a vezetési sávba, miközben a vegyértéksávban visszamarad egy elektronhiányos hely, ún. lyuk ( $h^+$ ).



A fotogenerált elektron/lyuk pár (amennyiben nem rekombinálódik) részt vehet töltésátmenettel járó kémiai reakciókban. Fontos hangsúlyozni, hogy a töltésátmenettel indított kémiai reakciók lejátszódásához, vissza kell szorítani a rekombinációt, mely a besugárzott energia hőenergiává

alakulását eredményezi.

A megfelelő hullámhosszúságú fénnel gerjesztett félvezető fotokatalizátor (pl.: titán-dioxid) felületén olyan folyamatok játszódnak le, melyekben közvetlenül, illetve közvetve szerves vegyületek is oxidálódhatnak. A lebomló szerves vegyületek - köztitermékeken keresztül - szervesen végtermékekké oxidálódnak, belőlük szén-dioxid, víz és szervesen ionok keletkeznek (teljes mineralizáció). A szerves anyagok oxidációja egyrészt a fotokatalizátor felületén a lyukakkal való reakciókban, másrészt pedig a fotokatalizátoron keletkező reaktív gyökök révén, összetett folyamatokban valósul meg (2. ábra).



2. ábra

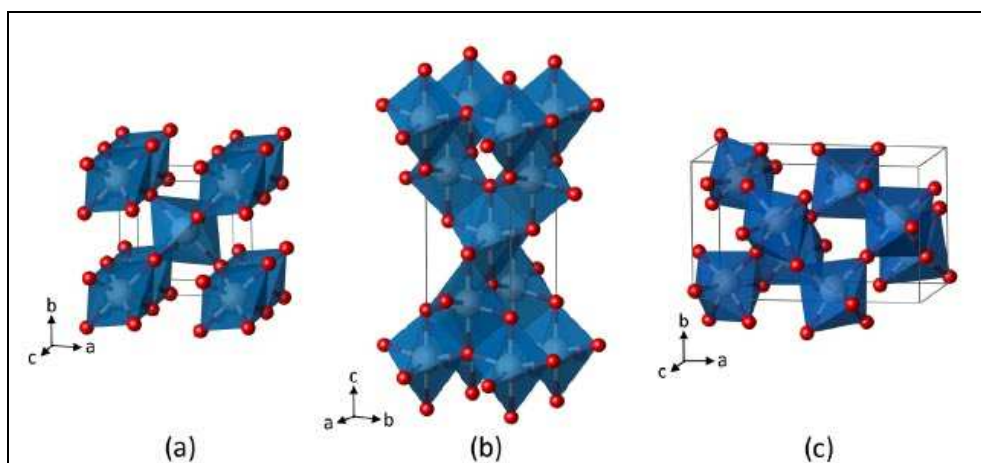
Gerjesztett  $\text{TiO}_2$ -on végbemenő lehetséges gyökös folyamatok [5]

### 2.3. A titán-dioxid ( $\text{TiO}_2$ )

Napjaink egyik igen ígéretes, és leginkább kutatott fotokatalizátora a  $\text{TiO}_2$ , mely eleget tesz nagyon sok, a gyakorlati felhasználásra szánt félvezetővel szemben támasztott feltételnek [6-8]: fotostabilis, könnyen hozzáférhető, nagy mennyiségben rendelkezésre áll, aktivitását hosszú távon megőrzi, a szennyezők széles skálájával szemben bevethető, olcsó, és nem

mérgező. Ez utóbbi állítással kapcsolatban meg kell jegyeznem, hogy az elmúlt években számos kutató kezdett foglalkozni a nano méretű anyagok élő szervezetre gyakorolt hatásaival, és néhány kutatási eredmény arra hívja fel a figyelmet, hogy bizonyos körülmények között kártékonyak lehetnek a szervezetekbe jutott nanorészecskék.

A titán-dioxid három, a természetben is előforduló kristálymódosulata (**3. ábra**) az anatáz, a rutil és kis gyakorisággal a brookit [9].



**3. ábra**

*A TiO<sub>2</sub> három kristálymódosulata: a)rutil; b)anatáz; c)brookit [10]*

A brookit előállítása igen nehézkes, és költséges, ezért a fotokémiai vizsgálatokban főleg a rutilt és az anatázt használják. A tiltott sáv szélessége az anatáz esetében 3.2 eV (387 nm), a rutil esetében 3.02 eV (410 nm) [9]. A brookit fázissal kapcsolatos kutatások hiányosságát jól jelzi, hogy tiltott sáv szélességét illetően is igen eltérő értékeket találhatunk a szakirodalomban (2.96 eV-3.4 eV) [9-11]. A titán-dioxid negatív, vagyis n-típusú félvezető (oxigénhiányos volta miatt), vagyis az áramot az elektronok vezetik (szemben a p-típusú félvezetőkkel, ahol a lyukak) [2]. Az esetek többségében az anatáz fotoaktívabb a rutilnál, melynek oka a felületi hidroxilcsoportok eltérő számában, illetve a különböző oxigén-adszorpciós és fényabszorpciós készségekben keresendő [12, 13]. Ugyanakkor bizonyos tulajdonságok tekintetében (stabilitás, törésmutató, kémiai inertség) a rutil bír előnyösebb tulajdonságokkal [14], továbbá a rutil előnyei között mindenképpen említést érdemel hogy kisebb tiltott sáv szélességének köszönhetően nem csak UV fényel gerjeszthető, mivel a gerjesztési küszöb (410 nm) átnyúlik a látható fény hullámhossztartományába ( $\lambda_{\text{vis}} > 400 \text{ nm}$ ). További fontos tulajdonsága a rutil fázisú titán-dioxidnak, hogy termodinamikailag ez a legstabilabb forma, amit jól jelez az a tény is, hogy a brookit és az anatáz hevítés hatására átalakul rutillá [15]. A teljes átalakuláshoz szükséges hőmérséklet függ a szintézis során alkalmazott pH-tól, de 500-600 °C körül



megindul az átalakulás [15]. A teljesség kedvéért megemlítendő még a titán-dioxid előfordulásának negyedik formája, nevezetesen az amorf titán-dioxid, mely nem rendelkezik sem kristályszerkezettel, sem említésre méltó fotokatalitikus aktivitással [16].

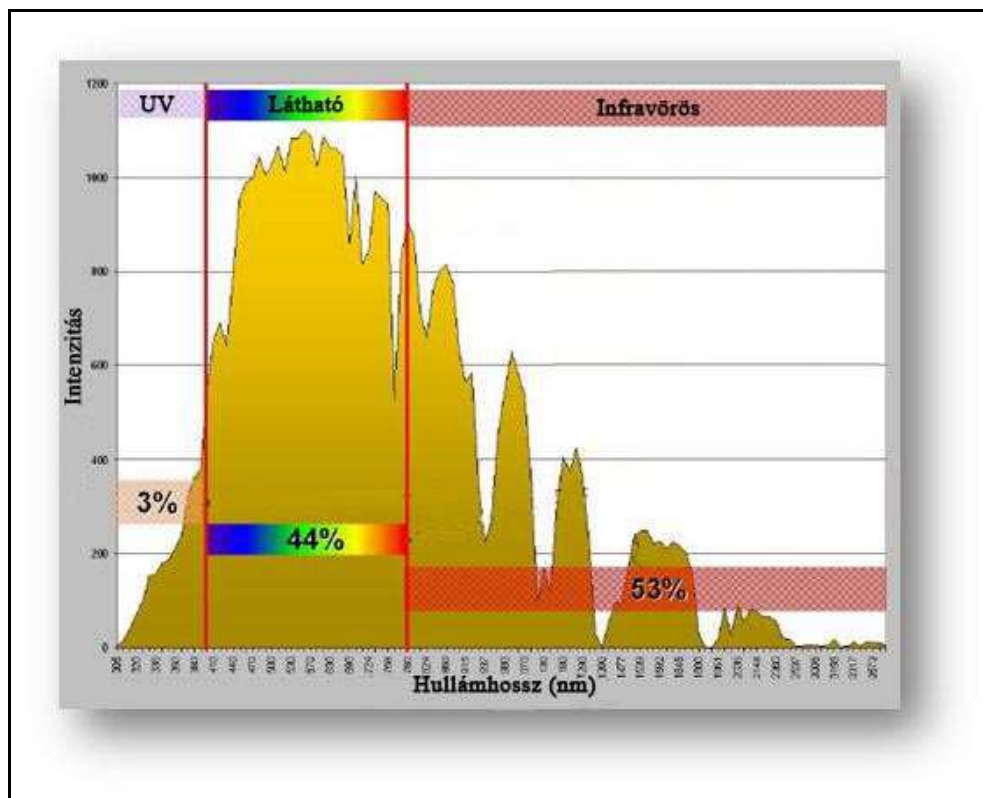
#### **2.4. Titán-dioxid alapú módosított fotokatalizátorok**

A titán-dioxiddal kapcsolatos kutatások jelentős részét teszik ki azok a munkák, melyekben a cél a fotokatalitikus aktivitás növelése a  $\text{TiO}_2$  valamilyen módosításával.

Ilyen módosítás lehet például, ha a nanorészecskék felületére valamilyen nemesfém (ezüst, arany, platina, stb.) választunk le [17-32]. Ebben az esetben a gerjesztett nanorészecskében a vezetési sávba került elektron migráció révén átjuthat a deponált fémre, ahol csapdázódik, ezáltal hatékonyabb töltésszétválasztás érhető el, ami jelentősen növelheti a fotokatalitikus aktivitást. Ezen felül a leválasztott nemesfémek a nanorészecskék felületi tulajdonságait is kedvezően befolyásolhatják, sőt akár önálló katalitikus aktivitást is kifejthetnek. Egyes esetekben arról is beszámoltak, hogy a nemesfémekkel módosított titán-dioxid alapú fotokatalizátorok látható fénnel is gerjeszthetők [19, 23, 25, 28]. Megemlítendő továbbá, hogy a titán-dioxid felületére deponált nemesfémek (a hidrogénleválás túlfeszültségének csökkentésével) lehetővé teszik, hogy a vizek szerves szennyezőiből (esetleg magából a vízből), oxigénmentes körülmények között, fotokatalitikus úton hidrogén gázt lehessen előállítani [27, 33-35]. A nemesfém/ $\text{TiO}_2$  nanokompozitok fotokatalitikus aktivitásának szempontjából igen fontos, hogy csak csekély mennyiségben (max. 0,1-2 m/m%) tartalmazza a leválasztott nemesfém [21, 27, 28, 32, 36], mivel nagyobb mennyiségben inaktiválhatja a félvezető felületét.

Az „adalékolás” (az angol nyelvű szakirodalomban „doping”; egyes esetekben „szennyezés”-ként emlegetik) egy másik módszer, mellyel megcélozható a fotokatalizátorok hatékonyságának a növelése. A kristályrácsba épített egyéb atomok növelhetik a hibahelyek számát, ezzel megnövelve a gerjesztéskor keletkező töltéshordozók életidejét (az elektron illetve a lyuk csapdázása által), illetve lehetővé tehetik az ultraibolya fénynél kisebb energiájú látható fény abszorpcióját is. Amint azt az előző fejezetben részleteztem, a  $\text{TiO}_2$  hagyományosan UV fénnel ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) gerjeszthető hatékonyan (bár a rutil fázis gerjesztési küszöb-értéke kissé átnyúlik a látható fény hullámhossztartományába). Egy igazán innovatív, és környezetbarát víztisztító technológiában azonban célszerű lenne a Napot felhasználni [37-40], mint gerjesztő fényforrást, ahelyett, hogy mesterséges UV fényforrásokat üzemeltetnénk, melyeknek magas beruházási-, karbantartási- és üzemeltetési költségeik vannak. Jól ismert tény azonban, hogy a napfény (4. ábra) fényintenzitása egy nagyságrenddel nagyobb a látható fény

hullámhossztartományában (a napfény kb. 45 %-a [41]), mint az UV tartományban (a napfény kb. 3-6 %-a [6, 41-46]).



4. ábra

*A napfény intenzitásának hullámhossz szerinti függése*

Ebből kifolyólag számos publikációban olvashatjuk, hogy a napfényt alkalmazó fotokatalitikus technológiák hatékonyságának növelésére megoldást jelenthet olyan adalékolt titán-dioxid alapú fotokatalizátorok fejlesztése, melyek látható fénnel is gerjeszthetők [6-8, 41-44, 46-48]. Ezen adalékolt titán-dioxidok további felhasználási lehetőségeket, mint például beltéri öntisztuló és/vagy levegőtisztító hatású felületek kialakítását is lehetővé teszik. A legszéleskörűbben kutatott, és leginkább ígéretes adalékoló elem a nitrogén [7, 42-44, 47, 49-68].

A nitrogén beépítését a titán-prekurzor (titán(IV)-etoxid, titán(IV)-butoxid, titán(IV)-izopropoxid, titán(IV)-klorid, titán(III)-klorid) hidrolízise illetve kristályosítása során valósítják meg. Gyakran használt nitrogén-prekurzorok az ammónia gáz [57, 60, 62-65], ammónium sók [47, 54, 66], karbamid [7, 44, 49, 52, 67], és a tiokarbamid [43, 44, 49, 53].

Számos publikációt találhatunk vassal adalékolt  $\text{TiO}_2$ -okról is [8, 48, 51, 69-73]. Vas(III)-sók adalékolásával könnyedén be lehet építeni a vasat a kristályszerkezetbe, mivel a vas(III) ion helyettesítheti a titán(IV) ionokat.

A jóddal [74-98] módosított titán-dioxiddal kapcsolatos kutatások viszonylag nem rég kezdődtek. 2005-ben *Hong és munkatársai* [74] voltak az elsők, akik látható fénnel gerjeszthető jóddal adalékolt  $\text{TiO}_2$ -ról publikáltak. 2010 előtt alig publikáltak pár cikket [74, 79-84, 86] a témában, de a pozitív eredmények következtében jelentősen megnőtt az érdeklődés, és napjainkig több tucat publikációban foglalkoztak jóddal módosított titán-dioxidokkal [75-78, 85, 87-98]. Számos modellszennyező (fenol, fenol-származékok, metilénkék, oxálsav, metilnarancs, rodamin B, aceton, stb.) hatékony fotokatalitikus ártalmatlanításáról számoltak be a szerzők látható fénnel történő gerjesztéssel. 2010-ben *Jiang és munkatársai* [85] fotokatalitikus fertőtlenítő hatásról írtak, egy jóddal és neodímiummal „codópolt”, látható fénnel gerjesztett fotokatalizátor esetében. *Shirai és munkatársai* [99] pedig egy antibakteriális hatással bíró, jód-tartalmú titán implantátumról írtak 2011-es közleményükben. A csak jóddal módosított  $\text{TiO}_2$  fotokatalitikus fertőtlenítő hatását azonban először jómagam vizsgáltam 2013-ban [78].

Az eddig felsorolt elemeken kívül (melyekkel jelen disszertációban is foglalkoztam), természetesen még számos más elemmel módosított  $\text{TiO}_2$ -ot vizsgáltak a kutatók. A teljesség igénye nélkül pár példa: kénnel [43, 44, 48, 49, 100-102], szénnel [103], foszforral [6, 104-106], kobalttal [46], volframmal [47, 52, 73], cériummal [73, 82], kadmiummal [107], rézzel [73]) módosított titán-dioxid alapú fotokatalizátorokról egyaránt találhatunk közleményeket a szakirodalomban.

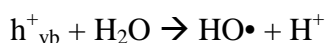
További  $\text{TiO}_2$  módosítási lehetőségek például a különböző nanokompozitok előállítása (melyekben hatékonyabb töltésszétválasztás valósulhat meg), a felület (fizikai vagy kémiai) módosítása az optikai tulajdonságok illetve a szilárd-folyadék(gáz) határfelület megváltoztatása érdekében, vagy a festékanyagokkal való érzékenyítés. Mivel azonban disszertációmban nem végeztem ezen módszerekkel kapcsolatos vizsgálatokat, így ezeket nem részletezem.

## **2.5. Fertőtlenítés titán-dioxiddal**

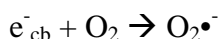
Évente több millió ember halálát okozzák a vizekben előforduló mikrobiológiai szennyezők (különösen veszélyeztetettek az 5 év alatti gyermekek) [108]. A heterogén fotokatalízissal nem csupán a vízben oldott szerves szennyezőanyagok ártalmatlaníthatóak, de a módszerrel a vizekben jelen lévő mikrobiológiai szennyezők ártalmatlanítása (vagyis a kezelt vizek fertőtlenítése) is elvégezhető. *Matsunaga és munkatársai* [109] publikáltak először titán-dioxidon alapuló vízfertőtlenítésről még 1985-ben. A szerzők több mikroorganizmus (*Lactobacillus acidophilus*, *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae* és *Chlorella vulgaris*) fotokatalitikus ártalmatlanításáról is beszámolnak közleményükben. A kísérletekben platinával

módosított titán-dioxidot alkalmaztak, melyet fémhalogenid lámpával világítottak meg. *Ireland és munkatársai* [110] 1993-ban *Escherichia coli* baktériumok rendkívül gyors inaktiválásáról számoltak be UV fénnel megvilágított anatóz fázisú  $\text{TiO}_2$ -ot tartalmazó vízben. Ezen publikáció óta tudományos közlemények százai jelentek meg napjainkig, melyekben különböző titán-dioxid alapú fotokatalizátorok fertőtlenítő hatásáról számolnak be. *Jacoby és munkatársai* [111] 1998-ban kimutatták, hogy a baktériumsejtek teljes szervesanyag tartalmát  $\text{CO}_2$ -ig lehet oxidálni fotokatalitikus úton. A baktériumsejtek degradációját pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel demonstrálták, továbbá  $^{14}\text{C}$ -es radioizotópos vizsgálattal igazolták hogy a keletkező  $\text{CO}_2$  a baktériumsejtből származik. Az említett munka további érdeme, hogy bebizonyította a fotokatalizátorok felhasználhatóságát öntisztuló felületek kialakítására is.

A szakirodalomban számos publikáció jelent meg, mely részletesen foglalkozik a fotokatalitikus fertőtlenítési eljárások hatás-mechanizmusával. A kezdő lépés a baktériumok fotokatalitikus inaktiválásakor is a fotokatalizátor részecskék gerjesztése, és az elektron ( $e^-_{\text{cb}}$ ) / lyuk ( $h^+_{\text{vb}}$ ) pár kialakulása ( $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^-_{\text{cb}} + h^+_{\text{vb}}$ ). Ezen töltéshordozók (amennyiben nem rekombinálódnak) többféle reaktív gyök képződését idézhetik elő, melyek képesek kárt okozni a baktériumok sejtfalában. Sok közlemény mellett, *Ireland és munkatársai* [110] által közölt cikkben is olvashatunk arról, hogy a gerjesztett titán-dioxidban keletkező lyuk reagálhat a felületi OH- csoporttal, (netán a felületen adszorbeálódott vízmolekulával) így  $\text{OH}^\bullet$ -öt generálva:



A vezetési sávba kerülő elektron pedig elreagálhat a felületen adszorbeálódott oxigénnel, ami szuperoxid-gyökion képződéséhez vezethet,



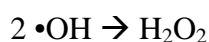
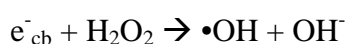
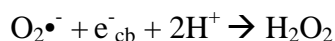
mely vízmolekulával elreagálva megint csak hidroxilgyök képződését eredményezi:



Itt kell megjegyezni, hogy kutatócsoportunk (a későbbiekben bemutatott eredményeket is figyelembe véve [112]) a  $\text{OH}^\bullet$  képződését elsősorban ez utóbbi reakcióúton feltételezi. Az említett 1993-as cikkben [110] tehát nem a keletkezés mechanizmusát, hanem magának a  $\text{OH}^\bullet$  keletkezésnek a fontosságát hangsúlyozzák. Arról is beszámolnak, hogy összehasonlítva más oxidációs vízkezelési módszerekkel (például ózonozással, hidrogén-peroxid közvetlen fotolízisével vagy radiolízissel) amelyeknél  $10^{-12}$  M-os mennyiségben [113] sikerült kimutatni a hidroxilgyököt, addig ők egy korábbi publikációjukban jóval nagyobb,  $10^{-9}$  M-os koncentrációt mértek a fotokatalitikus rendszerben [114]. 1993-as publikációjukban [110] arról is

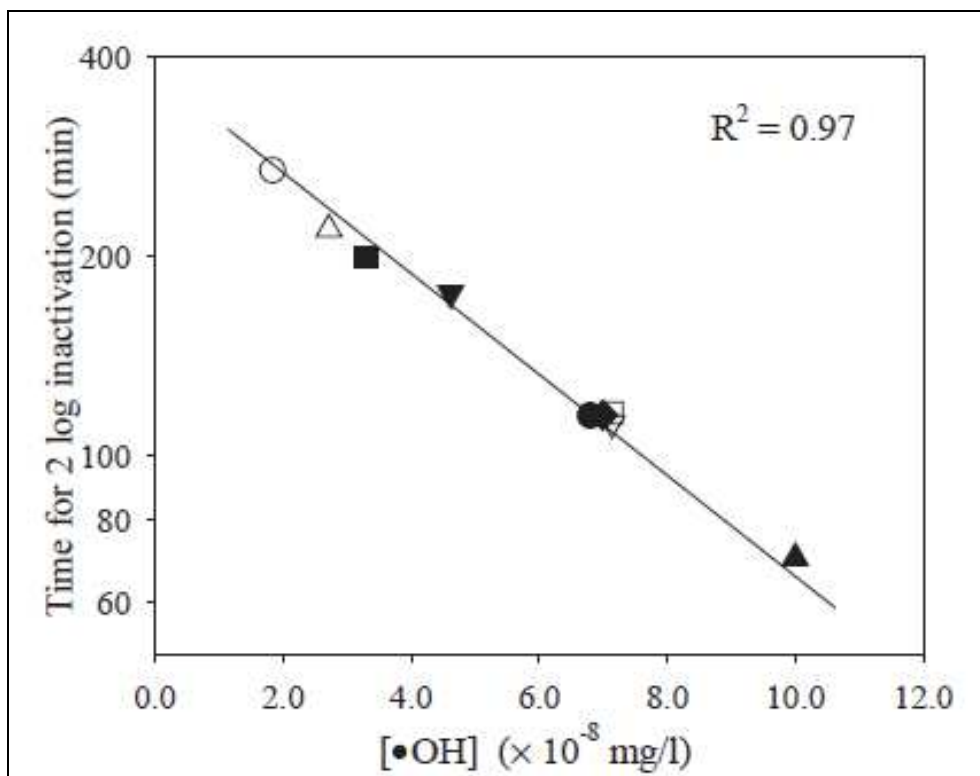
beszámolnak, hogy hidroxilgyök-fogó hozzáadásakor nem pusztultak a baktériumok a megvilágított szuszpenzióban. Számos más kutató hangsúlyozza a fotokatalízisben keletkező OH• fontosságát [24, 42, 100, 115-122], ugyanakkor néhány más gyök, illetve reaktív molekula (mint például a hidrogénperoxid) jelentősége is szóba kerül [24, 43, 115-117, 123].

*Kikuchi és munkatársai* [117] közleményében arról olvashatunk, hogy az *E. coli* inaktiválása fotokatalitikus rendszerekben mind a lyuk oldalon mind az elektronoldalon induló gyökös folyamatokhoz hozzá köthető. A fertőtlenítésben szerepe van az OH• -nek és O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>-nak egyaránt, valamint kiemelkedő jelentőséget tulajdonít a baktériumok inaktiválásában (főleg a hosszútávú fertőtlenítő hatást illetően) a kis koncentrációban keletkező H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nak is. A szerzők felvetik, hogy a fotokatalizátorok gerjesztéséből származó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> és O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> diffúzióval a sejtfalon belülré kerülhet, és ott hidroxilgyök keletkezését eredményezhetik a Harber–Weiss reakción keresztül (O<sub>2</sub>•<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → •OH + OH<sup>-</sup> + O<sub>2</sub>). *Cho és munkatársai* [118] szintén leírják H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> képződésének lehetőségét:



de nem támogatták a *Kikuchi és munkatársai* által felvázolt elképzelést a Harber–Weiss reakció kisebb sebességi állandójára ( $k < 1\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) hivatkozva. Egy másik kutatásban *Hu és munkatársai* [24] AgI/TiO<sub>2</sub> kompozit fertőtlenítő hatását vizsgálták, és az ESR mérések eredményei alapján megállapították, hogy a keletkező H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, és •OH, valamint a fotokatalizátor felületén lévő pozitív töltésű lyukak egyaránt részt vesznek a fotokatalitikus reakciókban. Továbbá megemlítené *Rengifo-Herrera és munkatársainak* munkája [43] melyben az elektron oldalon keletkező szuperoxid-gyökionnak, illetve az abból képződő szingulett oxigénnek (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) tulajdonítják a látható fénnel megvilágított nitrogénnel illetve kénnel adalékolt titán-dioxidon kimutatott fertőtlenítő hatást.

2004-ben *Cho és munkatársai* [118] ugyancsak a hidroxilgyök szerepét emelik ki, mivel lineáris összefüggést sikerült kimutatniuk (**5. ábra**) a keletkező OH• koncentrációja, és a kifejtett fertőtlenítőhatás mértéke között:



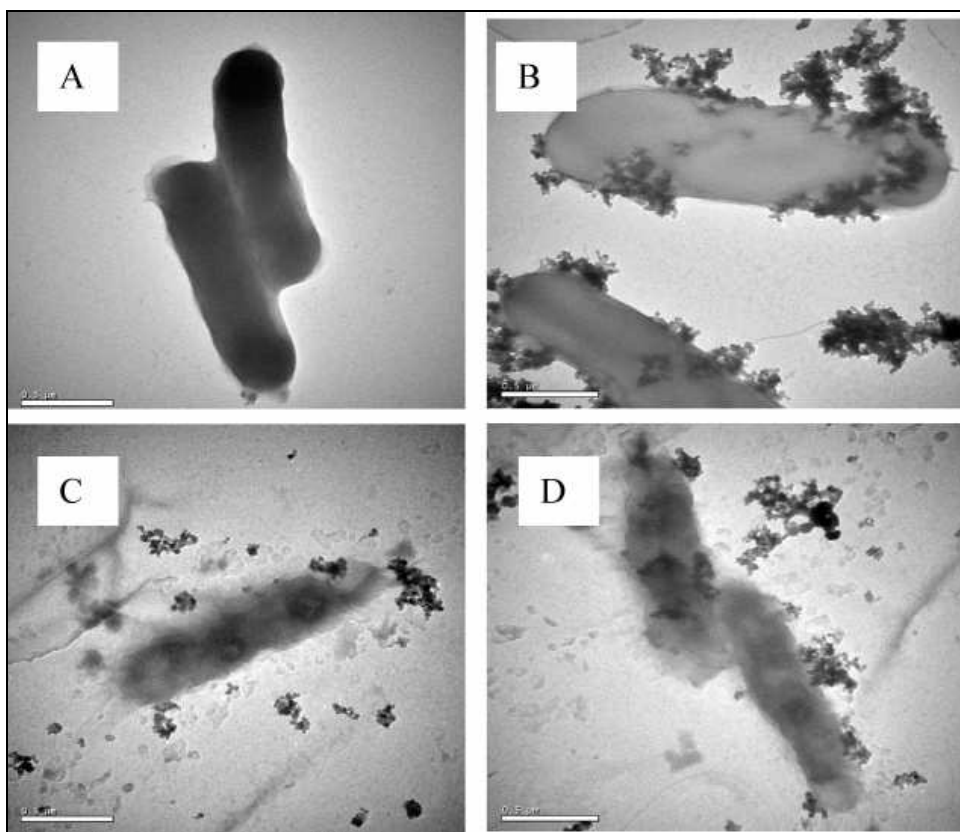
5. ábra

*Lineáris összefüggés a  $\text{OH}\cdot$  koncentráció és a fertőtlenítőhatás mértéke között [118]*

Számos publikációt találunk a szakirodalomban, melyben különböző mikroorganizmusok fotokatalitikus inaktiválását vizsgálják: Gram pozitív baktériumok (mint például a *Lactobacillus acidophilus* [109], az *Enterococcus faecalis* [37, 124], a *Streptococcus faecalis* [120], a *Bacillus cereus* [115], a *Bacillus thuringiensis* [125], a *Micrococcus lylae* [100], a *Mycobacterium smegmatis* [125], vagy a *Staphylococcus aureus* [24, 42, 115, 124]), Gram negatív baktériumok (mint az *Escherichia coli* [24, 25, 37-40, 42, 43, 109, 110, 115, 116, 118, 119, 121, 124, 126-136], a *Pseudomonas aeruginosa* [42, 124]), gombák (*Aspergillus niger* [115, 132], *Candida albicans* [124], *Saccharomyces cerevisiae* [109]), és vírusok (vaccinia [125], influenza A (H3N2) [125], MS2 bakteriofág [115]) is vizsgálat alá kerültek már.

A fotokatalizátor gerjesztéséből számos gyök és egyéb reaktív molekula keletkezhet, illetve a különböző mikroorganizmusok biológiai felépítésében is jelentős különbségek vannak, ebből adódóan nehéz felvázolni egy általános sémát mellyel leírható lenne a mikroorganizmusok fotokatalitikus inaktiválása, azonban abban egyetért a legtöbb kutató, hogy az alap (kulcsfontosságú) lépés a sejtmembrán degradációja. *Saito és munkatársai* 1992-ben kimutatták, hogy a sejtekből  $\text{K}^+$  ionok szivárogtak a megvilágított titán-dioxid szuszpenzióba [137]. *Hu és munkatársai* 2007-ben szintén  $\text{K}^+$  koncentráció növekedésről számoltak be a megvilágított szuszpenzióban, és a  $\text{K}^+$  mennyiségének növekedése arányos volt az *E. coli*

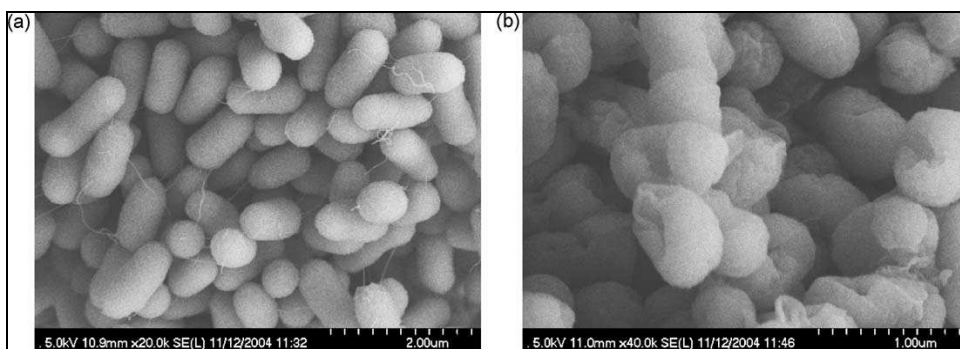
baktériumok pusztulásának mértékével [24]. A sejtmembránok sérülését transzmissziós elektron mikroszkópos felvételekkel is igazolták (6. ábra):



**6. ábra**

*E. coli* baktériumok fotokatalitikus inaktiválása: A) megvilágítás előtt; B) 30 perc megvilágítás után; C,D) 120 perc megvilágítás után [24]

Wu és munkatársai [42] 2009-ben pásztázó elektron mikroszkópos képekkel is igazolták az *E. coli* sejtfalának drasztikus elváltozását megvilágított titán-dioxid jelenlétében:

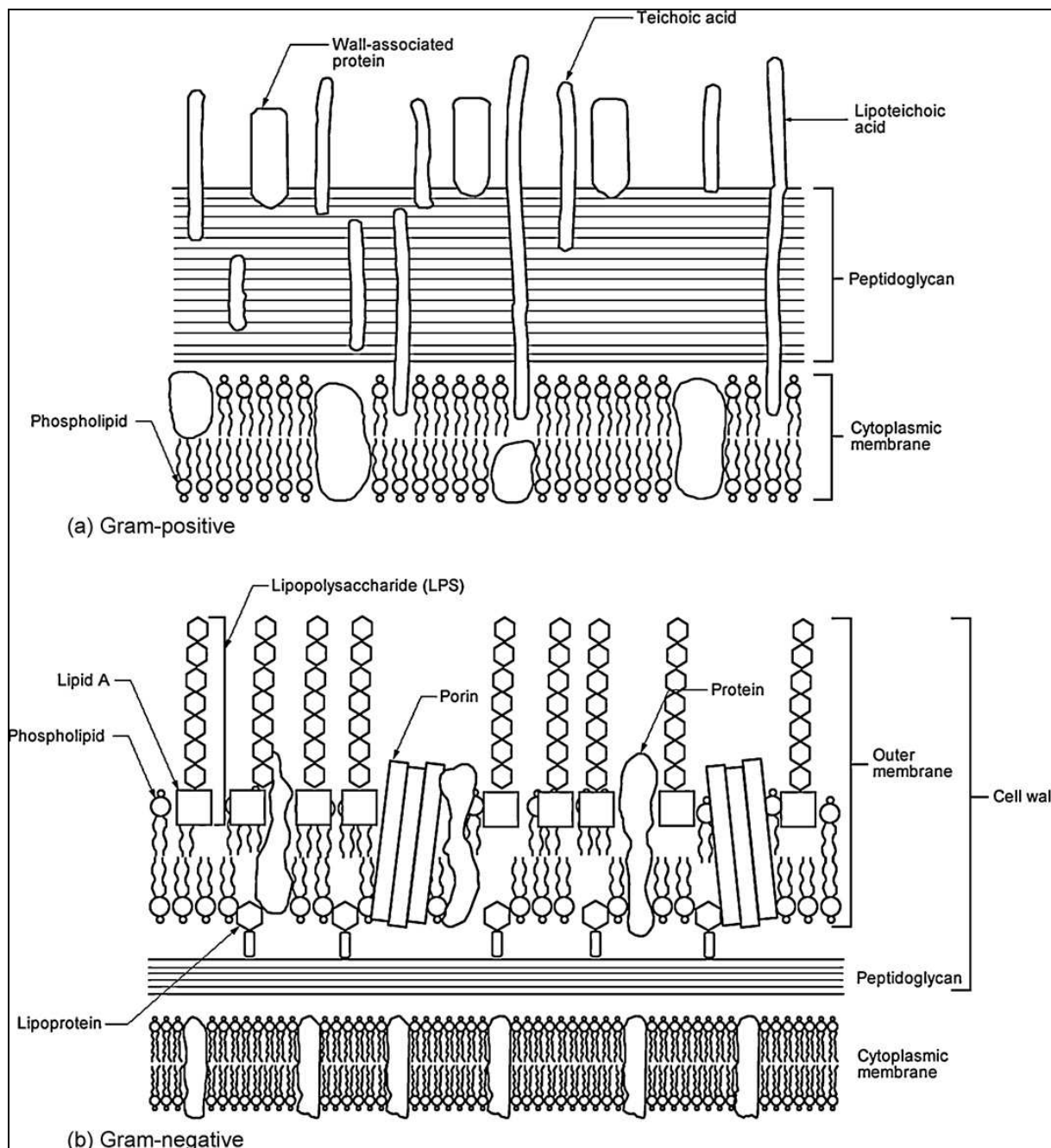


**7. ábra**

*E. coli* baktériumok fotokatalitikus inaktiválása: a) megvilágítás előtt; b) megvilágítás után [42]

Kühn [124] öt különböző mikroorganizmus fotokatalitikus ártalmatlanítását vizsgálta, és az eredményei alapján a következő sorrend állítható fel az élő sejtszám csökkenésének

tekintetében: *E. coli* > *P. aeruginosa* > *S. aureus* > *E. faecium* > *C. albicans*. A sejtfal komplexitása, és vastagsága ugyanebben a sorrendben nőtt. Az *E. coli* és a *P. aeruginosa* sejtfala vékony és laza szerkezetű (Gram negatív), a *S. aureus* és az *E. faecium* sejtfala vastagabb, és tömörebb (Gram pozitív). A *C. albicans* pedig vastag eukarióta sejtfallal rendelkezik. *Dalrymple és munkatársainak* [122] összefoglaló tanulmányában található egy ábra (itt **8. ábra**), mely nagyon jól demonstrálja a Gram negatív és a Gram pozitív baktériumok sejtfala közötti különbségeket.



**8. ábra**

*Baktériumsejtek külső rétegei: a) Gram pozitív; b) Gram negatív [122]*



Az említett publikáció [122] részletesen foglalkozik a fotokatalitikus fertőtlenítési eljárások lehetséges mikrobiológiai mechanizmusaival, külön tárgyalva az extracelluláris (peptidoglükán, lipidek, poliszaharidok), és az intracelluláris (enzimek, koenzimek, nukleinsavak) célhelyeket. A közlemény legfontosabb következtetései a következők;

- Az adott mikroorganizmus fotokatalitikus inaktíválhatóságának mértéke függ a sejtfal sűrűségétől, és összetettségétől [124].
- Az alacsony reaktív lipidkoncentráció növelheti a mikroorganizmus ellenállóképességét [138].
- A szabadgyökök rövid életidejük következtében nem juthatnak az intracelluláris térbe, ebből következően a sejten belüli összetevők degradációjában más oxidáló hatású molekulák, mint például a hidrogén-peroxid, vagy a szuperoxid-gyökion is részt vehetnek [138-140].
- A közvetlen oxidáción felül a szuperoxid-gyökion és a hidrogén-peroxid az intracelluláris térben hidroxilgyök képződését is eredményezheti [141, 142].

A legtöbb kutató az általánosan elfogadott referencia titán-dioxidot, vagyis az Aeroxide cég által gyártott „P25” nevű titán-dioxidot alkalmazta fotokatalitikus kísérleteikben [38, 116, 118-120, 123, 124, 127, 129], míg más tanulmányokban [110, 116, 119, 131] egyéb kereskedelmi forgalomban kapható  $\text{TiO}_2$ -ot, illetve saját készítésű módosított  $\text{TiO}_2$ -ot (Ag [115, 133], Cu [134], N [135], S [100], N,S [43, 44]) vagy kompozitokat ( $\text{TiO}_2$ -CNT [126], AgI/ $\text{TiO}_2$  [24],  $\text{TiO}_2$ /PdO [42, 143],  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  [135]) vizsgáltak. A kutatások célja többek között a hatékonyság növelése UV megvilágítás esetében, illetve olyan adalékolt titán-dioxidok előállítása, melyek segítségével látható fénnel való megvilágítás esetében is inaktíválhatóak a mikroorganizmusok. Az ilyen innovatív félvezető fotokatalizátorok lehetőséget teremtenek arra, hogy beltéren is kialakíthassunk öntisztuló, levegőtisztító, illetve fertőtlenítő hatással rendelkező felületeket [111, 115, 129].

## **2.6. Fotokatalizátorok rögzítési módszerei**

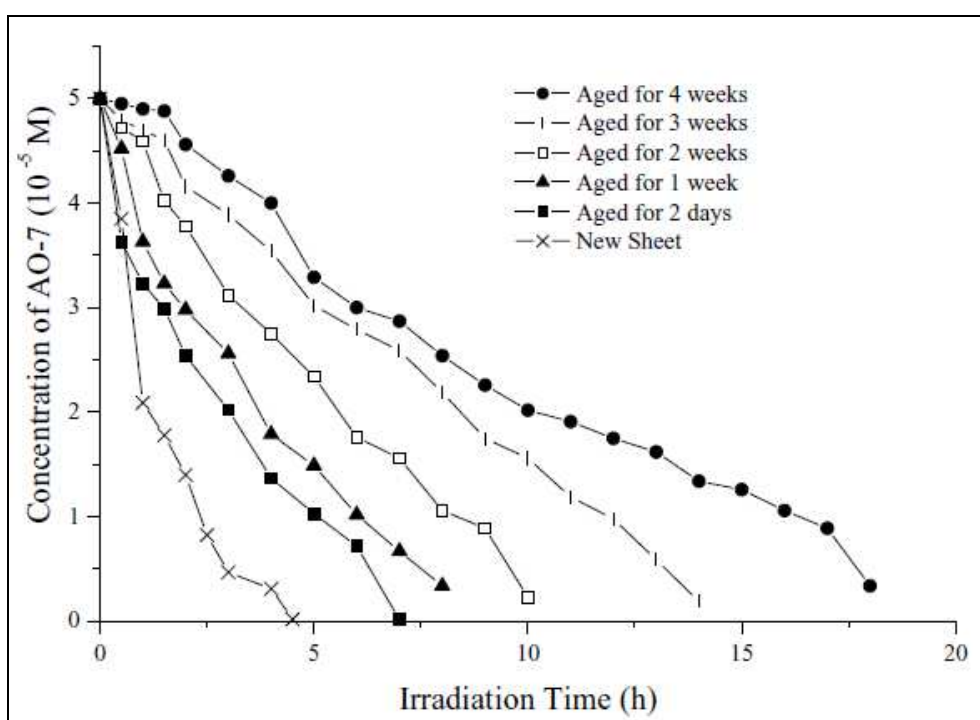
A heterogén fotokatalízis, mint víztisztító módszer egyik kiemelkedő előnye, hogy nem szelektív, vagyis a módszerrel minden szervesanyag (legyen az bármennyire is toxikus, vagy perzisztens) lebontható [144], szemben a napjainkban nagyon gazdaságosnak számító mikrobiológiai lebontásra épülő technológiákkal. Az utóbbiak azonban egyes ipari eredetű szennyezések lebontására alkalmatlanok [144, 145] (pl. gyógyszerhatóanyagok [146-149],

festékek [145, 150-158] vagy toxikus anyagok, mint egyes növényvédőszer [151, 159-161]). Ugyanakkor erősen szennyezett vizek kezelésére a heterogén fotokatalízis a kis hatásfok miatt (valamint a vizekben lebegő részecskék fényárnyékolásának következtében) gazdaságosan nem alkalmazható. Kiválóan alkalmas azonban kevésbé szennyezett vizek kezelésére (pl.: ivóvíz előállítás), más vízkezelési módszereket követő utókezelésként a visszamaradó szennyezések ártalmatlanítására [162], és egyes ipari szennyvizek kezelésére. Továbbá potenciális alkalmazási területként ismét megemlíthendők a levegőtisztító hatású, illetve öntisztuló felületek. Legyen szó akár vízkezelésről, akár öntisztuló felületek kialakításáról az egyik lényeges kihívás a fotokatalitikusan aktív nanorészecskék rögzítése valamilyen alkalmas felületen [150, 163]. A tisztító hatású felületek kialakításánál triviális a rögzítés fontossága. Vízkezelési eljárásnál pedig a gazdaságos alkalmazhatóság indokolja a részecskék immobilizálását. A szuszpenzió formájában alkalmazott félvezető nanorészecskéket ugyanis utólag el kell távolítani a kezelt vízből [144, 153, 162, 164, 165]. Ez egy rendkívül nehézkes (energia, és így költségigényes) folyamat, mivel ezen részecskék átmérője a nanomérettartományba (5-500 nm) esik, és ebből adódóan a szűrés energiaigénye meggátolja a gazdaságos alkalmazást [152, 154, 161, 165-168]. A költséges szűrési lépés megkerülésére megoldást jelenthet, ha fotokatalitikusan aktív felületet alakítunk ki és a víz kezelését rögzített ágyas áramlásos reaktorban végezzük [152, 161, 165-168]. Ezzel a megvalósítással igen gazdaságos technológiát alakíthatunk ki, mivel egy enyhe lejtésű rögzített ágyon a gravitációval is áramoltatható a kezelendő víz, a fotokatalizátor gerjesztése akár napfénnel is megoldható, továbbá a költséges szűrési lépés is elhagyható [152, 169]. Természetesen ez a kialakítás sem kompromisszummentes, hiszen hátrányként megemlíthendő, hogy a szuszpenziós alkalmazáshoz viszonyítva a rögzített fotokatalizátorokkal lényegesen kisebb a fotokatalitikus folyamatok lejátszódását biztosító felület [144, 165, 166, 169-172], ami kisebb bomlási sebességet, vagyis kisebb hatékonyságot eredményez.

*Shan és munkatársai* [166] négy pontban összegezték egy gyakorlati alkalmazásra is felhasználható fotokatalitikusan aktív, titán-dioxiddal borított felület szükséges, illetve előnyös tulajdonságait;

- A bevont felület és a részecskék között erős (tartós) kölcsönhatás legyen.
- A rögzítési módszer ne csökkentse (számottevően) a fotokatalizátor hatékonyságát.
- A felület lehetőleg nagy fajlagos felülettel rendelkezzen.
- Előnyt jelenthet ha a felületen könnyen adszorbeálódnak a kezelendő szennyezések.

Továbbá fontos hogy a felület ellenálló legyen az UV megvilágítással szemben, és ha lehet legyen kémiai is ellenálló. Mindezen tulajdonságok közül a gyakorlati alkalmazás tekintetében az egyik igen kritikus tulajdonság a rögzülés tartóssága. Sajnos nagyon sok publikáció nem nyújt információt a leírt rögzítési módszer ezen tulajdonságáról. Néhány esetben azonban elvégezték ezeket a fontos vizsgálatokat, és a néhány tíz órán át végzett „tartóssági” tesztek egyes esetekben megerősítik az immobilizálás tartósságát [164, 170, 173]. Ha azonban olyan kutatók munkáit olvassuk, akik kiemelt hangsúlyt fektetnek a leírt immobilizálási módszer tartósságára, akkor szembesülnünk kell a ténnyel, hogy a több napig, egyes esetekben több hétig végzett kísérletek során jelentősen csökkent a fotokatalizátorral kezelt felületek aktivitása [152, 153, 164, 171].



9. ábra

*Immobilizált fotokatalizátor hatékonyságának csökkenése a felhasználás során [153]*

A hatékonyság csökkenését egyes esetekben a fotokatalitikus aktivitás csökkenésével magyarázták [174], mely az oxidációs köztitermékek felhalmozódása miatt is bekövetkezhet, de más kutatók a részecskék lesodródását is megfigyelték [152, 153]. Néhány publikációban kereskedelmi forgalomban kapható, az Ahlstrom cég által gyártott, Aeroxide P25-el kezelt speciális, fotokatalitikusan aktív papírt használtak fel kutatásaikhoz [40, 151, 175-177], azonban *Rodriguez és munkatársai* [177] felhívták a figyelmet arra, hogy ez a kereskedelmi forgalomban kapható termék is folyamatosan csökkenő aktivitást mutat a felhasználás során.

A jelen és a jövő egyik legfontosabb kihívása a heterogén fotokatalízisre alapuló víztisztító technológiák kidolgozását illetően a nanorészecskék minden kritériumot kielégítő rögzítésének megoldása. Meg kell említenem, hogy természetesen egy több napig vagy akár néhány hétig felhasználható fotokatalitikusan aktív felület megfelelő lehet egyes alkalmazási területeken, mint például ivóvíz előállításra a fejlődő országokban [38, 176], ahol az elektromos energia nem elérhető. Ha az alkalmazott fotokatalitikusan aktív felület nem túl drága, akkor az aktivitás egy meghatározott érték alá esését követően az kicserélhető. Továbbá azt is meg kell jegyezni, hogy a levegőtisztító illetve öntisztuló felületek [178-181] kialakításának tekintetében a lényegesen kisebb fizikai igénybevétel következtében nem kritikus kérdés a rögzítés tartóssága.

Több száz publikáció található a szakirodalomban, melyekben különböző módszerekkel immobilizálták a  $\text{TiO}_2$  nanorészecskéket különböző felületeken. A következőkben a legfontosabb módszereket ismertetem a teljesség igénye nélkül. A rögzített félvezető nanorészecskékkel borított felületek kialakítására alkalmas módszerek két nagyobb csoportba sorolhatóak [167]. Az egyik csoport a már kristályosított (fotokatalitikusan aktív) nanorészecskék immobilizálása, míg a másik csoportba tartozó eljárásoknál a nanorészecskéket „in situ” állítják elő a felületen.

A legegyszerűbb módszer a „dip coating” nevet viseli a szakirodalomban, ahol a bevonandó felületet tisztítás és szárítás után egyszerűen „belemerítik” a rögzítendő kristályos nanorészecskék vizes (vagy alkoholos) szuszpenziójába (a szuszpenzió esetenként egyéb adalékokat is tartalmazhat), majd megszáritják a felületet. A „merítés majd szárítás” ciklus többször ismételhető, majd egy kalcinálás előzi meg a végső tisztító lépést [147, 154, 163, 164, 170, 182]. A kalcinálás azért szükséges, mert a hőkezelés során a nanorészecskék felületén lévő -OH csoportok vízvesztés mellett oxigén-hidakat tudnak képezni a bevonandó felület -OH csoportjaival, és ez biztosítja a nanorészecskék rögzülését [154].

A félvezető nanorészecskék „beágyazhatóak” polimerekbe is. Ebben az esetben a polimernek ellen kell állnia az UV sugárzásnak. *Noorjahan* [183] „UV-álló” akril polimert használt fel titán-dioxid vékonyréteg kialakítására. Polietilén lapokat [156], polisztirol gyöngyöket [157], polivinil-acetátot [184], és polivinil-kloridot [185] is alkalmaztak már mint  $\text{TiO}_2$  immobilizálására alkalmas felületeket.

Az „elektroforetikus leválasztás”-sal vékonyréteg alakítható ki vezetőkön (elektromos feszültség segítségével), melynek vastagsága jól szabályozható. *Dunlop és munkatársai* [186] 2008-ban Degussa (megegyezik a későbbi „Aeroxide” céggel) P25  $\text{TiO}_2$ -ot rögzítettek ezzel a módszerrel. Megjegyzendő, hogy ennél az immobilizálási módszernél is végeztek hőkezelést.

A legszéleskörűbben kutatott „in situ” fotokatalizátor előállítási módszereket a szakirodalomban a „szol-gél módszerek” gyűjtőnévbe sorolják a kutatók [172, 187-192]. A módszer titán-vegyületeket alkalmaz (főleg különböző alkoxidokat, illetve titán-kloridot) mint titán „prekurzor”, amelyből hidrolízissel amorf titán-oxid-hidroxid réteget alakítanak ki az adott felületen, majd egy magas hőmérsékletű hőkezeléssel (kalcinálással) kerül sor az amorf réteg kristályosítására, így kialakítva a fotokatalitikusan aktív felületet.

Egy másik viszonylag részletesen vizsgált [173, 193-195] „in situ” előállítási módszer nevét „gőzfázisú kémiai leválasztás”-ként fordíthatjuk magyarra az eredeti „chemical vapour deposition (CVD)” kifejezésből. Ennél az igen bonyolult technikai megvalósítást igénylő módszernél a kezelendő felületet gőz fázisú titán-prekurzorral hozzák kölcsönhatásba inert atmoszférában, magas hőmérsékleten és nyomáson.

Több ezer publikáció jelent már meg melyben speciális, bonyolult szintézis módszereket fejlesztettek ki annak érdekében, hogy nagy aktivitású (vagy éppen látható fényre is aktív) fotokatalizátorokat állíthassanak elő. Ebből adódik a kezelendő felületen „in situ” módszerrel előállított fotokatalizátorok vitathatatlan hátránya, mivel az adott felületen kialakított nanorészecskék tulajdonságai kevésbé irányíthatóak, mintha nem az adott felületen rögzülve kellene azokat előállítani. Megemlítendő továbbá, hogy a feldolgozott szakirodalomban bemutatott immobilizálási módszerek többsége tartalmazott egy magas hőmérsékleten végrehajtott kalcinálási lépést, mely nehezen megvalósítható nagy felületek kialakítása esetén, sőt akár jelentős mértékben ronthat a fotokatalizátor aktivitásán. A (szerves) polimerekbe ágyazott fotokatalizátor részecskék esetében pedig számolni kell azzal, hogy a gerjesztett fotokatalizátor képes oxidálni az őt rögzítő anyagot.

Jelen disszertációban olyan egyszerű immobilizálási módszert alkalmaztunk, mellyel nagy hatékonyságú (vagy akár látható fényre is aktív, adalékolt) kristályos titán-dioxidot tudunk rögzíteni egy olyan rétegbe ágyazva, mely ellenáll az UV sugárzásnak, és szervesetlen összetételű, vagyis nem roncsolja a gerjesztett fotokatalizátor.

### **3. CÉLKITŰZÉSEK**

A heterogén fotokatalízis napjaink intenzíven vizsgált kutatási területe (ígéretes alternatív víztisztító technológia, illetve öntisztuló/levegőtisztító felületek kialakítására alkalmas módszer). Az utóbbi évtizedek egyik legfontosabb kutatási területe, a látható fénnel is hatékonyan gerjeszthető fotokatalizátorok előállítása, egyrésztől napfényt hasznosító gazdaságos víztisztító technológiák fejlesztésére, másrészt beltéri öntisztuló/levegőtisztító felületek kialakítására. Továbbá mindkét alkalmazási módszer esetén kritikus kérdés a fotokatalizátorok rögzítése. Kutatómunkámban így célul tűztem két olyan kérdéskör részletes vizsgálatát, melyek kritikusak a heterogén fotokatalízis gyakorlati alkalmazhatóságának tekintetében. Nevezetesen, látható fénnel gerjeszthető fotokatalizátorok vizsgálatát, és lehetséges rögzítési módszerek kidolgozását.

Célul tűzöm ki különböző anyagokkal módosított, látható fényre is aktív titán-dioxid alapú fotokatalizátorok előállítását, részletes jellemzését, és összehasonlítását kereskedelmi forgalomban kapható fotokatalizátorokkal. A részecskeméret és a fázisösszetétel meghatározására röntgendiffraktometriát (XRD), az adalékolt fotokatalizátorok elemtartalmának meghatározására röntgenfluoreszcens spektroszkópiát (XRF) és röntgen-fotoelektron spektroszkópiát (XPS), a fajlagos felület meghatározására nitrogén adszorpciós mérést, a fotokatalizátorok fényelnyelésének jellemzésére diffúz reflexiós spektrometriát (DRS) fogok alkalmazni. Továbbá képeket is készítek transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) a fotokatalizátor részecskék méreteloszlásának, illetve alakjának jellemzésére. A fotokatalizátorok aktivitásának jellemzésére többféle megvilágítást (UV, VIS, napfény), és többféle modellszennyezőt (fenol illetve *E. coli* baktérium) fogok alkalmazni.

Célkitűzéseim között szerepel, hogy kapcsolatot keressek a fotokatalizátorok hatékonysága, illetve a keletkező reaktív gyökfeleségek között elektron spin rezonancia (ESR) mérésekkel.

Szabadtéri kísérletekkel fogom jellemzni, hogy az egyes fotokatalizátorok mennyire hatékonyak napfénnel történő gerjesztés esetén és részletesen vizsgálni fogom az ígéretes fotokatalizátorok aktivitásának hullámhossz szerinti függését.

Többféle módszert fogok kipróbálni a fotokatalizátorok rögzítésére, és a megfelelő tulajdonságokkal bíró (fotokatalitikusan aktív, tartós) felületeket a célnak megfelelő (esetenként saját szerkesztésű és építésű) áramlásos fotoreaktor(ok)ban fogom alkalmazni. További célom egy olyan nagylaboratóriumi méretű fotokatalitikusan aktív felülettel ellátott áramlásos fotoreaktor megépítése, mely alapjául szolgálhat egy olyan mobil víztisztító berendezésnek, melynek üzemeltetéséhez kizárólag napfényre van szükség.

## **4. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK**

### **4.1. Felhasznált anyagok**

#### **4.1.1. Fotokatalizátor immobilizálására felhasznált anyagok**

Kerámiapapír (COTRONICS; alumínium-oxid alapú, azbesztmentes 1,6 mm vastagságú kerámiapapír; **10. ábra**); titán(IV)-etoxid (SIGMA-ALDRICH; technikai tisztaság); etil-alkohol (SPEKTRUM 3D; víztartalom <0,2 %); N<sub>2</sub> gáz (MESSER; >99,995%)



**10. ábra**

*Alumínium-oxid alapú kerámiapapír fényképe (balra) és SEM képe (jobbra)*

#### **4.1.2. Vizsgált, kereskedelmi forgalomban kapható fotokatalizátorok**

<b>TiO<sub>2</sub>-P25:</b>	EVONIK INDUSTRIES; ~ 90 m/m% anatáz; 10 m/m% rutil
<b>TiO<sub>2</sub>-AA:</b>	SIGMA-ALDRICH; ~ 100 m/m% anatáz
<b>TiO<sub>2</sub>-AR:</b>	SIGMA-ALDRICH; ~ 96 m/m% rutil; 4 m/m% anatáz
<b>TiO<sub>2</sub>-VLP7000:</b>	KRONOS TITAN GMBH; nitrogénnel és kénnel módosított TiO <sub>2</sub> ; ~100 m/m% anatáz
<b>TiO<sub>2</sub>-TP-S201:</b>	SUMITOMO CHEMICAL INC.; nitrogénnel módosított TiO <sub>2</sub> ; ~100 m/m% anatáz

#### **4.1.3. Saját készítésű fotokatalizátorok előállításához felhasznált anyagok**

**TiO<sub>2</sub>-N** (nitrogénnel módosított titán-dioxid): titán-tetraklorid (SIGMA-ALDRICH, analitikailag tiszta), jégcet (SIGMA-ALDRICH, analitikailag tiszta); salétromsav (70%-os, SIGMA-ALDRICH, analitikailag tiszta), ammónia vizes oldata (25%-os, SIGMA-ALDRICH, analitikailag tiszta)

**TiO<sub>2</sub>-Fe** (vassal módosított titán-dioxid): vas-triklorid oldat (REANAL, analitikailag tiszta), titán-triklorid oldat (12 m/m%, SIGMA-ALDRICH), ammónia vizes oldata (15%, REANAL)

**TiO<sub>2</sub>-P25-Ag** (ezüst/TiO<sub>2</sub> nanokompozit): ezüst-acetát (SIGMA-ALDRICH; 99%), oxálsav (GYKV; analitikailag tiszta)

**TiO<sub>2</sub>-P25-Au** (arany/TiO<sub>2</sub> nanokompozit): hidrogén-tetrakloro-aurát (REANAL; analitikailag tiszta), sósav (37%-os; SIGMA-ALDRICH), oxálsav (GYKV; analitikailag tiszta)

**TiO<sub>2</sub>-P25-NS** (nitrogénnel és kénnel módosított titán-dioxid): tiokarbamid (SIGMA-ALDRICH; >99%)

**TiO<sub>2</sub>-I** (jóddal módosított titán-dioxid): titán-tetrabutoxid (FLUKA, 97 %), jódsav (FLUKA, 99,5%)

**TiO<sub>2</sub>-LH** (lánghidrolízissel előállított nem adalékolt titán-dioxid): titán-tetraklorid (Fluka, 99%)

**Rutil-O; Rutil-RHSE-400-1000** (nem adalékolt rutil kristályfázisú titán-dioxidok): titán-tetrabutoxid (SIGMA-ALDRICH, reagens tisztaság – 97%); titán-tetraklorid (FLUKA, 99%); sósav (37%-os; SIGMA-ALDRICH); salétromsav (MERCK, 69%)

#### **4.1.4. Alkalmazott modellszennyezők**

Fenol (SPEKTRUM 3D; analitikailag tiszta); oxálsav (GYKV; analitikailag tiszta); monuron (SIGMA-ALDRICH; analitikai tisztaság)

#### **4.1.5. Elektron spin rezonancia (ESR) mérésekhez felhasznált anyagok**

2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol (TMP-OH; SIGMA-ALDRICH, analitikailag tiszta); 5,5-dimetil-1-pirrolin N-oxid (DMPO; SIGMA-ALDRICH, analitikailag tiszta); nehéz víz (D<sub>2</sub>O; SIGMA-ALDRICH, 99,9 %-os tisztaság)

#### **4.1.6. Vas-oxalát aktinometriához felhasznált anyagok**

Vas(III)–szulfát (REANAL; analitikailag tiszta); o-fenantrolin (REANAL; analitikailag tiszta); kálium–oxalát (Spektrum 3D; 99,5 %-os tisztaságú); nátrium–acetát (SPEKTRUM 3D; >99%-os tisztaságú); kénsav (SPEKTRUM 3D; 95-97 %)



## **4.2. Módszerek**

### **4.2.1. Fotokatalitikus aktivitások jellemzése**

#### **4.2.1.1. Szuszpenziós kísérletekhez használt fotoreaktorok**

A szuszpenzió formájában alkalmazott fotokatalizátorok aktivitásának jellemzésére az adott modellvegyület oldatában szuszpendáltuk el a vizsgált fotokatalizátort (1g/L) 5 perces ultrahangos rázatással biztosítva a hatékony diszpergálódását. A környezeti fény kizárása végett az ultrahangos rázás során a szuszpenziót letakartuk, hogy ne indulhasson el az adott modellvegyület fotokatalitikus oxidációja. Ezt követően az adott fotoreaktorba öntött szuszpenziót levegő bevezetésével (40 L/h) 5 percen át oxigénnel telítettük (a reaktortér letakarásával ekkor is biztosítottuk, hogy a fotokatalitikus folyamatok még ne induljanak meg). A fényforrás felkapcsolása után, a levegő további bevezetése mellett mágneses keverővel is biztosítottuk a szuszpenzió keveredését, melyből meghatározott időközönként mintát vettünk. A levett mintákból centrifugálással illetve szűréssel (0,02  $\mu\text{m}$ ) távolítottuk el a nanorészecskéket, majd az aktuálisan vizsgált modellszennyező (illetve esetenként a keletkező köztermékek) koncentrációját HPLC-vel mértük.

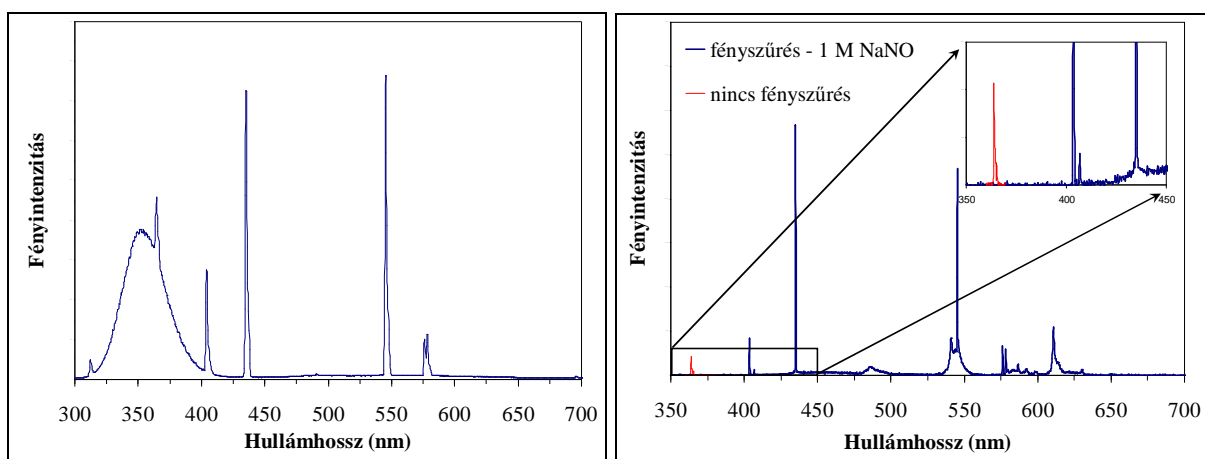
Az UV kísérletekhez egy 100 mL-es, felülről nyitott, dupla falú, Pyrex üvegből készült reaktort használtunk. A reaktor köpenyében vizet áramoltatva  $25.0 \pm 0.5$  °C-ra termosztáltuk a rendszert. A reaktort 6 db „*Vilber-Lourmat T-6L UV-A*” típusú 6W-os lámpával világítottuk meg, melynek UV intenzitás maximuma 365 nm-nél van. A lámpák a reaktor körül egyenlő távolságban és egyenletesen elosztva voltak rögzítve. Ez a fotoreaktor a későbbiekben „UV-fotoreaktor”-ként szerepel (**11. ábra**). A fényforrások emissziós spektrumát a **12. ábrán** mutatom be. A vasoxalát-aktinometriával meghatározott fényintenzitás ezen reaktorelrendezés esetén  $I_{\text{VIS}}=9,23\pm0,01\times10^{-6}$  einstein/dm<sup>3</sup>/s.

A látható fénnel végzett kísérletek esetében egy duplafalú üvegreaktort használtunk (V= 100 mL), mely oldalról négy darab, hagyományos energiatakarékos lámpával (*Düwi 25920/R7S*; 24W-os kompakt fénycső) volt körülvéve (**11. ábra**; ez a fotoreaktor a későbbiekben „VIS-fotoreaktor”). A lámpák által kibocsátott csekély mennyiségű UV fény kizárása érdekében a reaktorteret körülvéző termosztáló köpenyben (T=25°C) 1 M-os NaNO<sub>2</sub> oldatot keringtettünk, mely a 400 nm alatti hullámhosszú (UV) fotonokat elnyelte (**12. ábra**). A vas-oxalát aktinometriával meghatározott fényintenzitás ezen reaktorelrendezés esetén  $I_{\text{VIS}}=1,07\pm0,03\times10^{-5}$  einstein/dm<sup>3</sup>/s (Megjegyzendő, hogy az 550 nm-nél nagyobb hullámhosszú fotonokat az alkalmazott mérési módszer már nem méri [196]).



**11. ábra**

*UV-fotoreaktor (balra); VIS-fotoreaktor (középen); LED szalaggal felszerelt fotoreaktor (jobbra)*



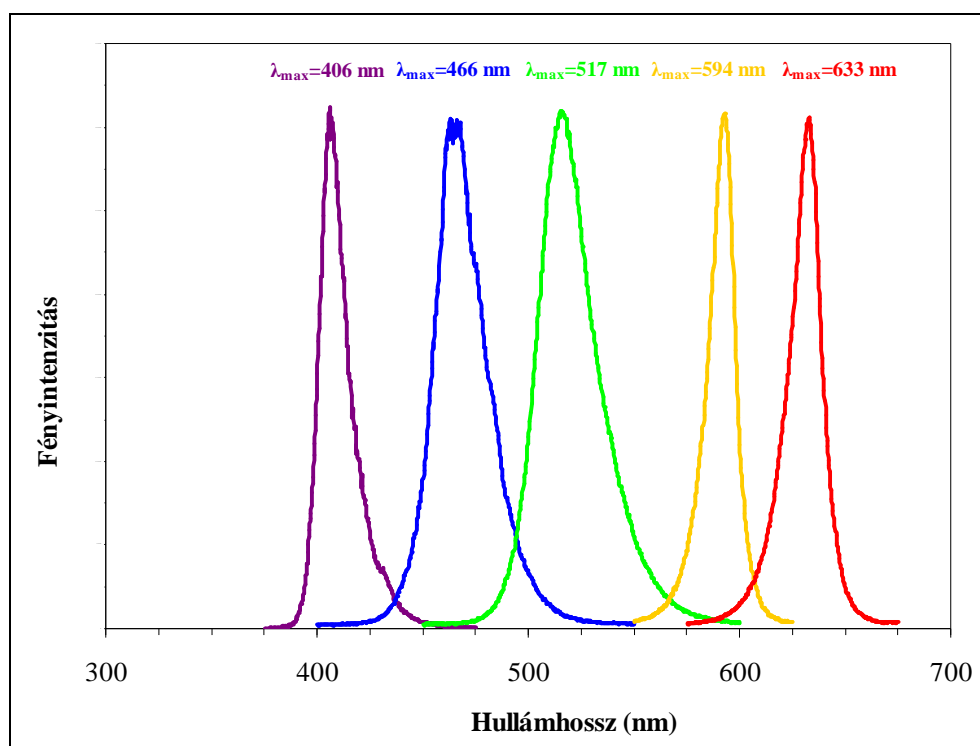
**12. ábra**

*A fotoreaktorokban használt megvilágítások emissziós spektruma (UV fénycső - balra, illetve látható fényt sugárzó hagyományos kompakt fénycső - jobbra)*

Az *E. coli* baktériummal végzett fotokatalitikus fertőtlenítési kísérletek esetében néhány fotokatalizátor vizsgálatánál egy másik fényszűrést is alkalmaztunk. 5mM-os  $K_2Cr_2O_7$  oldatot keringetve a termosztáló köpenyben a 420 nm alatti fényintenzitást a  $NaNO_2$ -es fényszűréshez viszonyítva 96%-kal csökkentettük. A vas-oxalát aktinometriával meghatározott fényintenzitás ebben az esetben mindösszesen  $I_{VIS}=1,75\pm0,01\times10^{-6}$  einstein/dm<sup>3</sup>/s.

Egyes fotokatalizátorok aktivitásának hullámhossz szerinti függését is vizsgáltuk. Ezen kísérletekhez különböző színű (vagyis más-más hullámhosszon sugárzó) LED szalagokat alkalmaztunk, mint gerjesztő fényforrások: lilát ( $\lambda_{I-max}\approx406$  nm), kéket ( $\lambda_{I-max}\approx466$  nm), zöldet ( $\lambda_{I-max}\approx517$  nm), sárgát ( $\lambda_{I-max}\approx594$  nm) és pirosat ( $\lambda_{I-max}\approx633$  nm). A LED szalagokat a termosztáló köpenyén kívül, a reaktor külső falára tekerve rögzítettük (**11. ábra**). A lila fénnel végzett kísérleteknél 1 M-os  $NaNO_2$  oldatot keringettünk a termosztáló köpenyben az esetleges

UV fotonok elnyelése végett, míg a többi LED szalag esetében vizet keringtettünk a hűtököpenyben. Az alkalmazott 1 m hosszú, „5050 SMD” típusú LED szalagok (14,4 W) 60 db LED-et tartalmaznak. Megjegyzendő, hogy a lila színű megvilágítással végzett kísérletekhez nem állt rendelkezésünkre a többiekkel azonos gyártmányú LED szalag, így különálló LED-eket kötöttünk sorba a hasonló geometriai elrendezés érdekében. A LED-ek segítségével jól lefedésre került a látható fény hullámhossztartománya (**13. ábra**).



**13. ábra**

*LED fényforrások emissziós spektrumai*

#### 4.2.1.2. Fertőtlenítő hatás vizsgálata\*

A fotokatalizátorok aktivitását egyes esetekben *Escherichia coli* K12 baktérium inaktiválásával is jellemeztük. Ezt a baktériumot széles körben alkalmazzák a fotokatalizátorok aktivitásának jellemzésére. Az *E. coli* szuszpenzió előállításához a baktériumok felszaporítását 1 m/m% Triptont (Reanal; analitikailag tiszta) és 0,5 m/m% élesztőkivonatot (Scharlau; analitikailag tiszta) tartalmazó 0,9 m/m%-os sóoldatban (NaCl) végeztük 24 órán át (37°C-on). A fotokatalitikus kísérletek során a szuszpenzióban lévő tápanyagok oxidatív bomlása zavaró hatást fejtene ki, ezért a baktérium szuszpenzióból centrifugálásos mosással eltávolítottuk a

---

\* Hálás köszönettel tartozom a Mikrobiológiai Tanszék munkatársainak, elsősorban Manczinger Lászlónak és Lele Máriának a fertőtlenítő hatás vizsgálatával kapcsolatos rendkívül értékes elméleti, és gyakorlati segítségnyújtásukért.

felszaporításhoz használt tápanyagokat. A szuszpenzióból 1,5 ml-t mértünk eppendorf csőbe, amit lecentrifugáltunk 4000/perc-es fordulatszámon (2 percig), majd leöntöttük a felülúszót. Ezt követően hozzáadtunk 1,5 ml 0,9 m/m%-os NaCl oldatot és 3 percig ráztuk. A szuszpenziót ezután még egyszer lecentrifugáltuk, és ismét eltávolítottuk a felső fázist. Újabb 1,5 ml 0,9 m/m%-os sóoldat hozzáadása, és 3 perc ráztatás után kimértünk 0,8 ml-t, melyhez 4,2 ml 0,9 m/m%-os sóoldatot adtunk, és 1 perc ráztatás után megmértük a szuszpenzió OD (optical density) értékét. Az OD érték  $5 \times 10^8$ -szorosa megadja a milliliterenkénti telepkepző egységek (CFU – colony forming unit) számát (vagyis, hogy hány baktériumsejt található 1 mL szuszpenzióban). Megfelelő hígítással  $10^7$  CFU/mL értéket állítottunk be, majd az így előállított tápanyagmentes baktérium-szuszenzióból mértük be a megfelelő mennyiséget a fotokatalitikus fertőtlenítési vizsgálatok során használt  $10^4$ -es illetve néhány esetben  $10^5$ -es CFU/mL érték biztosításához.

A kísérleteket a látható fényt sugárzó, kompakt fénycsövekkel felszerelt fotoreaktorban végeztük. 100 mL 0,9 m/m%-os NaCl oldatban szuszpendáltuk el a vizsgált fotokatalizátort (1g/L), majd ezen vizsgálatoknál is 5 perces ultrahangos rázatással biztosítottuk a részecskék hatékony diszpergálódását (sötétben). A fotoreaktorba öntött szuszpenzióba levegőt vezettünk (40 L/h), majd 5 perc után (ezalatt oxigénnel telítődött a szuszpenzió), a lámpák felkapcsolása előtt bemértük a megfelelő mennyiségű (tápanyagmentes) baktérium-szuszenziót. A fényforrás felkapcsolása után, a levegő további bevezetése mellett mágneses keverővel is biztosítottuk a szuszpenzió keveredését, melyből meghatározott időközönként mintát vettünk. Egy-egy mintavétel során Petri-csészékbe előre elkészített agar-agar táptalajra cseppentettünk 50-50  $\mu$ L-t (minden mintavételi időpontban 2 petricsészébe), melyet steril szélesztőbottal egyenletesen szétkentünk, majd a petricsészéket 37 °C-ra beállított termosztáló szekrénybe helyeztük 24 órára (sötétben). Ezt követően a telepek megszámlálásával jellemeztük az egyes minták élő baktériumsejt tartalmát. (A számolt értéket 20-al megszorozva kaptuk meg az élő sejtszámot CFU/mL egységben.) Megjegyzendő, hogy a magasabb ( $10^5$  CFU/mL) sejtszám mellett végzett kísérletek esetében a levett mintákat szélesztés előtt 10-szeresére hígítottuk. A **14. ábra** szemlélteti a fotokatalitikus folyamatok hatására bekövetkező CFU csökkenést.

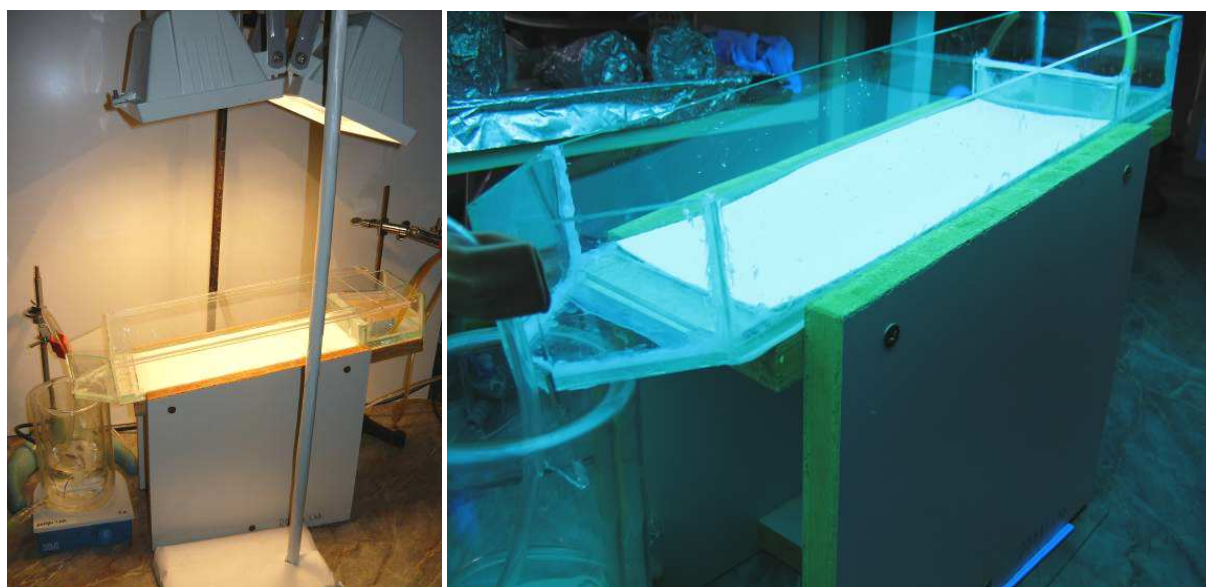


**14. ábra**

*Petricsészékbe öntött agar-agar táptalajon nöövő E. coli telepek változása a kezelés hatására*

#### **4.2.1.3. Immobilizált fotokatalizátort alkalmazó fotoreaktor**

Az előállított fotokatalitikusan aktív felületeket egy saját tervezésű, rögzített ágyas, recirkulációs, áramlásos fotoreaktorban alkalmaztuk (**15. ábra**).



**15. ábra**

*Rögzített ágyas, recirkulációs, áramlásos fotoreaktor (látható fényt sugárzó reflektorokkal - balra; illetve UV fénycsövekkel - jobbra)*

A kezelendő fenol oldatot ( $10^{-4}$  M; 500 mL) egy duplafalú termosztálható (25,0 °C) főzőpohárba öntöttük. Innen egy perisztaltikus pumpa segítségével juttattuk fel az oldatot egy felső elosztó tartályba, ahonnan az „átbukik” a fotokatalizátorral kezelt kerámiapapír felületére (10 cm × 30 cm), és a megdöntött felületen végig csörgedezve visszajut az alsó tartályba, melyet mágneses keverővel folyamatosan kevertettünk. Az immobilizált

fotokatalizátor felett UV fénycsőveket (*Lichtech UVA*; 4×40W), míg más esetekben látható fényt sugárzó reflektorokat (*Jen CE-82*; 2×500W) helyeztünk el, a fotokatalizátorok gerjesztésének biztosítására.

#### 4.2.2. Folyadékkromatográfia

A különböző modellvegyületek (fenol, oxálsav, monuron) fotokatalitikus bontása során vett minták szennyezőanyag tartalmát (illetve egyes esetekben a keletkező fő köztitermékek koncentrációját) nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával határoztuk meg. A mérést egy „*Agilent 1100 series*” típusú berendezéssel végeztük, mely mintaadagoló egységből, bináris pumpából, termosztáló egységből, gázmentesítőből és egy UV-VIS detektorból áll. A fenol illetve a monuron detektálása 210 nm-en, míg az oxálsav detektálása 206 nm-en történt. Az injektált minta térfogata 20 µL, az eluensáram sebessége pedig 0,8 mL/perc volt. A komponensek elválasztására fenol illetve monuron esetében egy C-18 típusú (4 mm × 125 mm) oszlopot alkalmaztunk (az eluens 35:65 térfogatarányban metanolból és Milli-Q vízből állt), míg az oxálsavat tartalmazó minták esetében egy „*Grom-Resin ZH*” oszlopot (8 mm × 250 mm) használtunk az elválasztásra (19,3 mM-os kénsav eluens alkalmazásával).

#### 4.2.3. Elektron spin rezonancia (ESR) mérések\*

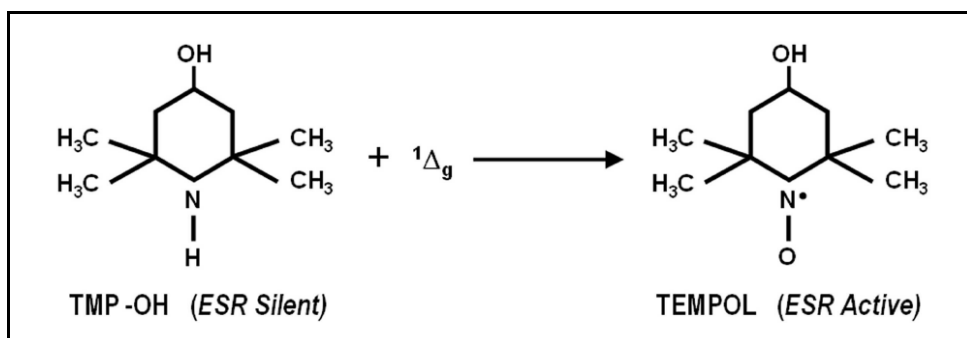
Az ESR méréseket szobahőmérsékleten végeztük egy „*Bruker Biospin ESP300E*” típusú spektrométerrel. A vizsgálandó minták előállításához ugyanazt a látható fényt sugárzó fotoreaktort (VIS-fotoreaktor) használtuk, mint amit a fotokatalitikus aktivitások jellemzéséhez. A TiO<sub>2</sub> szuszpenziókat ( $c_{\text{TiO}_2} = 1 \text{ g/L}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ ) ebben az esetben is 5 percig sötétben, ultrahangos rázatóval homogenizáltuk, majd a fotoreaktorba öntöttük, melyben jelen esetben is alkalmaztunk mágneses kevertetést, és levegő bevezetést egyaránt. Ekkor adagoltuk a szuszpenzióhoz az alkalmazott gyökfogókat: 10 mM koncentrációban 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinolt (TMP-OH), míg más esetekben 50 mM koncentrációban 5,5-dimetil-1-pirrolin N-oxidot (DMPO). Az alkalmazott gyökfogók valamelyikének hozzáadagolása után felkapcsoltunk a lámpákat, és megfelelő időközönként mintákat vettünk a megvilágított szuszpenzióból. A levett mintákból kb. 20-20 µL-t szívtunk fel 7 db 0,7 mm belső átmérőjű üveg kapilláris csövekbe. A minták a kapillárisokat kb. 50 mm hosszan töltötték meg, melyek végeit légmentesen zártuk. A 7-7 db kapilláris csövet egy szabványos „*Wilma-LabGlass 707-*

---

\* Köszönöm szépen a svájci EPFL kutatóintézet munkatársainak, elsősorban Forró Lászlónak és Andrzej Sienkiewicznek az ESR mérésekkel kapcsolatos segítségüket.

*SQ-250M*” típusú ESR kvarccsőbe helyeztük (belső átmérő 2,9 mm, külső átmérő 4 mm). Az ESR mérésekhez így összesen 140 µL szuszpenziót helyeztünk a spektrométer aktív zónájába. A nagy mintatérfogattal, valamint annak 7 kapillárisba való szétosztásával jelentősen növelhető a mérés érzékenysége [26, 113]. A mérésekkel kapcsolatos további technikai részletek megtalálhatóak a 2013-as publikációinkban [112].

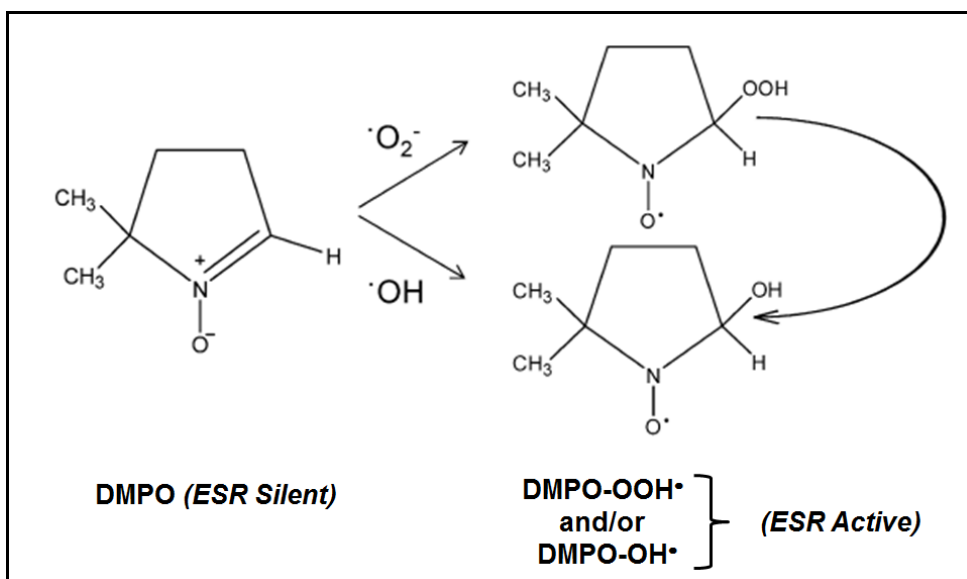
A diamágneses TMP-OH és az esetlegesen keletkező szingulett oxigén ( $^1\text{O}_2$  vagy  $^1\Delta_g$ ) reakciójából keletkező paramágneses (ESR aktív) TEMPOL képződését szemlélteti a **16. ábra**.



**16. ábra**

*TEMPOL képződése [78]*

A diamágneses DMPO spin csapda és az esetlegesen keletkező  $\text{OH}^\bullet$  illetve  $\text{O}_2^{\bullet-}$  reakciójából keletkező paramágneses (ESR aktív)  $\text{DMPO-OH}^\bullet$  illetve  $\text{DMPO-OOH}^\bullet$  képződését mutatja a **17. ábra**.



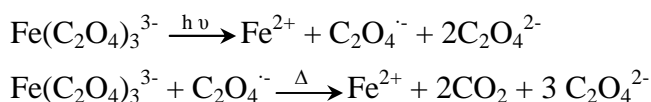
**17. ábra**

*DMPO-OH• és DMPO-OOH• keletkezése [78]*



#### 4.2.4. Vas-oxalát aktinometria

A vas-oxalát aktinometria módszerének alapjait *Hatchard és Parker* dolgozta ki még 1956-ban [197], majd később (1984-ben) *Fischer* [198] apró módosításokkal finomított a módszeren, mely mára az egyik leggyakrabban használt és legpraktikusabb fényintenzitást mérő módszer lett, mellyel jellemezhető az adott fotoreaktorra jellemző foton fluxus, vagyis a reaktortérbe érkező fotonszám. Az említett cikkek szerint 220 és 550 nm között sugárzó fényforrások esetén alkalmazható a módszer, melynek alapja, hogy vas(III)-oxalátból fény hatására vas(II) képződik a következő egyenletek szerint:



A reakcióban képződő vas(II) mennyisége spektrofotometriásan mérhető, mivel o-fenantrolin jelenlétében rozsdasárga színű vas(II)-trifenantrolint képez. Az időegység alatt képződő vas(II) mennyiségéből pedig kiszámolható a reaktorteret érő fotonszám (220 és 550 nm közé eső fotonok esetében). A módszer nagy előnye gyorsasága (pár perces mérés), illetve könnyű használata. A módszerről további részleteket a 2006-ban kiadott „Handbook of Photochemistry” című könyvben olvashatunk [196].

*A méréshez szükséges oldatok:*

0,2 M-os  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  oldat, melynek készítéséhez 112,4 g vas-szulfátot ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$ ) és 55 cm<sup>3</sup> tömény kénsavat mértünk össze majd 1 dm<sup>3</sup>-re hígítottuk Milli-Q vízzel (az így készített oldat koncentrációja Fe(III)-ra nézve 0,4 M). A pontos koncentráció meghatározáshoz 0,05 M EDTA oldat lehet segítségünkre.

1,2 M-os K-oxalát oldat, melynek koncentrációját be kell állítani, úgy hogy pontosan 6-szorosa (1,2 M) legyen a  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  oldat koncentrációjának (mivel a módszerrel a  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -ból képződő Fe(II)-trifenantrolin mennyiségét mérjük).

Na-acetát puffer oldat, melynek készítéséhez 82 g Na-acetátot ( $\text{CH}_3\text{COONa} \times 3 \text{H}_2\text{O}$ ), 10 cm<sup>3</sup> tömény kénsavat, illetve Milli-Q vizet használtunk.

0,2 m/m%-os o-fenantrolin oldat (Milli-Q vízben oldva).

*A mérés menete:*

Az intenzíven kevertetett fotoreaktorba 90 mL Milli-Q vizet, 5 mL 1,2 M-os kálium-oxalát oldatot illetve 5 mL 0,2 M-os  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ot adagoltunk ( $c_{\text{kálium-vas(III)-oxalát}} = 0,02 \text{ M}$ ). Az



első minta levétele után bekapcsolhatjuk a fotoreaktor fényforrását majd meghatározott időközönként (jellemzően 5-20 másodpercenként) mintákat veszünk az oldatból (25-100 másodpercen keresztül). Egy-egy mL mintát mértünk 10 mL-es lombikokba, melyekbe előzőleg bemértünk 6,5 mL MQ vizet, 2 mL o-fenantrolint, 0,5 mL Na-acetát puffert. A lombikokban képződő vas(II)-trifenantrolin komplex fényelnyelését 510 nm-en mértük spektrofotométerrel.

A mérés során rendkívül körültekintőnek kell lenni az egyéb fényforrások zavaró hatásának kizárása érdekében (csaknem teljes sötétségben kell végezni a mérést, és az alkalmazott 10 mL-es lombikokat alufóliával kell bevonni).

A levett mintákból képződő vas(II)-trifenantrolin komplexet tartalmazó oldatok fényelnyelését a megvilágítási idő függvényében ábrázolhatjuk, és a pontokra illesztett egyenes meredekségéből kiszámítható a reaktortérbe jutó fotonszám (mol/s értékben kifejezve) az alábbi egyenlet szerint:

$$I = \frac{m \times V_1 \times V_2}{V_3 \times \epsilon \times \phi \times l}$$

Ahol “m” az idő függvényében ábrázolt abszorbancia értékekre illesztett egyenes meredeksége ( $m = \Delta A / \Delta t$  – mértékegysége: 1/s); “ $V_1$ ” a besugárzott oldat térfogata  $\text{dm}^3$ -ben (jelen esetben 0,1  $\text{dm}^3$ ; amennyiben  $V_1$ -et elhagyjuk az egyenletből, úgy a számolt intenzitás mértkegysége  $\text{mol}/\text{dm}^3/\text{s}$ -ban értendő); “ $V_2$ ” a fenantrolint tartalmazó lombik térfogata ( $\text{cm}^3$ -ben; jelen esetben 10  $\text{cm}^3$ ); “ $V_3$ ” a besugárzott vas-oxalát oldatból kivett minta térfogata ( $\text{cm}^3$ -ben; jelen esetben 1  $\text{cm}^3$ ); “ $\epsilon$ ” a vas(II)-trifenantrolin moláris abszorbanciája 510 nm-en ( $10787 \text{ dm}^3 \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ); “ $\phi$ ” a fényforrás hullámhosszához tartozó, a vas-oxalát aktinometriára jellemző kvantumhasznosítási tényező [198]; “ $l$ ” a kuvetta hossza (cm-ben)

Az aktinometriás mérések során a keletkező vas(II)-trifenantrolin komplex mennyiségének meghatározásához egy „Agilent 8453” típusú diódasoros UV-VIS spektrofotométert használtunk.

#### 4.2.5. Fényintenzitás mérő

Az 550 nm-nél nagyobb hullámhosszú fotonokat kibocsátó fényforrások esetében a fényintenzitás (foton fluxus) meghatározására nem alkalmas a vas-oxalát aktinometria. Az ilyen fényforrások (zöld, sárga, piros) esetén egy speciális „Apogee MQ-200” típusú VIS intenzitásmérőt (“PPF meter – photosynthetic photon flux”) alkalmaztunk, mely  $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$  egységben méri a fotonszámot. A műszer legfontosabb jellemzője hogy az érzékenysége a látható hullámhossztartományban (400-700 nm között) közel konstans. A műszer ezen jellemzője, illetve a tény hogy az alkalmazott kereskedelmi forgalomban kapható LED szalagok (kék, zöld, sárga,

piros) típus azonosak (teljesen megegyező geometriai tulajdonságok) lehetővé tették, hogy a műszer által mért intenzitásértékekből, illetve a kék színű LED szalagra (a vas-oxalát aktinometriával) mért foton fluxusból egyszerű aránypárok segítségével kiszámolható legyen a zöld, a sárga, illetve a piros megvilágítás esetében is a reaktortérbe jutó fotonszám (foton fluxus).

#### **4.2.6. Kalcináló kemence**

A titán-dioxidok szintézise során szükséges magas hőmérsékletű hőkezelésekhez egy „*Thermolyne 21100*” típusú csökemencét használtunk (a fűtőtest hossza 38 cm, a kvarc cső hossza 64 cm, külső/belső átmérője 5,5 illetve 4 cm).

#### **4.2.7. A minták anyagszerkezeti jellemzése**

##### **4.2.7.1. Alkalmazott elektronmikroszkópok**

A nanorészecskék alakjának, méreteloszlásának (egyes esetekben méretének) jellemzéséhez egy „*Philips CM 10*” típusú (100kV) transzmissziós elektronmikroszkópot (TEM) használtunk (formvar borítású gridekre cseppentve a vizsgált fotokatalizátorok szuszpenzióját), míg a fotokatalizátorral bevont felületről egy „*Hitachi S-4700 Type II*” típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készítettünk képeket.

##### **4.2.7.2. Röntgendiffraktometria**

A röntgendiffraktogramokat (XRD) egy „*Rigaku Miniflex II*” típusú diffraktométeren mértük a következő kísérleti paraméterek mellett:  $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 0,15406 \text{ nm}$ , 40 kV, és 30 mA. Az átlagos primer részecskeméretet a Scherrer-féle egyenlettel határoztuk meg. Az anatáz és rutil fázis tömegarányát az anatáz ( $25,3^\circ$  ( $2\Theta$ )) és a rutil ( $27,5^\circ$  ( $2\Theta$ )) diffrakciós csúcsainak területéből, megfelelő korrekciót [199] alkalmazva számítottuk ki.

##### **4.2.7.3. Diffúz reflexiós spektrometria**

A fotokatalizátorok diffúz reflexiós spektrumainak felvételét (DRS) egy „*ILV-724*” típusú diffúz reflexiós modullal ellátott „*Jasco-V650*” típusú diódasoros spektrofotométerrel végeztük 220 és 800 nm között, 0,5 nm-es felbontással és 100 nm/perc pásztázási sebességgel.

#### 4.2.7.4. Fajlagos felület meghatározása

A fotokatalizátorok fajlagos felületét nitrogén adszorpcióval határoztuk meg 77 K-en egy „Micromeritics” gázadszorpciós mérőműszerrel (*Gemini Type 2375*). A fajlagos felület számításánál a BET módszert alkalmaztuk.

#### 4.2.7.5. A fotokatalizátorok elemtartalmának, illetve felületének vizsgálata.

A vizsgált fotokatalizátorok felületét (elemtartalom, beépülési forma, felületi csoportok) röntgen fotoelektron spektroszkópiával (XPS), és infravörös spektroszkópiával (IR) jellemeztük. A mélyebb rétegek elemtartalmát röntgen fluoreszcens spektroszkópiával (XRF) vizsgáltuk.

Az XPS mérésekhez egy „*Phoibos 150 MCD 9*”-es elektronanalizátorral ellátott „*Specs*” spektrométert használtunk. A röntgen fotoelektron forrás egy Mg anód  $K_{\alpha}$  sugárzása volt ( $h\nu = 1253,6$  eV). A méréssel kapcsolatos további részletek találhatóak 2011-es publikációnkban [200].

Az infravörös spektrumok felvételére egy „*FRA 106 Raman*” modullal kiegészített „*Bruker Equinox 55*” típusú spektrométert használtunk. A mintákat KBr-dal keverve pasztilláztuk ( $h \approx 0,3$  mm). A spektrumokat  $2\text{ cm}^{-1}$ -es felbontással rögzítettük a  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban.

Egyes fotokatalizátorok elemösszetételét egy „*Horiba Jobin Yvon XGT-5000*” típusú készülék segítségével röntgen fluoreszcens spektroszkópiával is jellemeztük (Rh röntgenforrás, 30 kV-os gerjesztési feszültség,  $I = 0,5$  mA,  $t = 1000$  s).

#### 4.2.8. Fényforrások jellemzése

A szabadtéri kísérletek során az UV dózist egy „*Optix UVTEX a+b idm*” típusú kézi doziméterrel határoztuk meg.

A mesterséges fényforrásokkal felszerelt fotoreaktorokban alkalmazott lámpák által sugárzott fény emissziós spektrumának jellemzésére egy „*AvaSpec-ULS 2048*” típusú spektrométert használtunk.

## **5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK**

### **5.1. Titán-dioxid (TiO<sub>2</sub>) alapú fotokatalizátorok előállítása**

Kutatómunkámhoz felhasználtam kutatócsoportunk más tagjai által előállított titán-dioxidokat is. Ilyenek a lánghidrolízissel előállított nem adalékolt titán-dioxid (TiO<sub>2</sub>-LH), melyet Balázs Nándor munkatársam készített, a vassal adalékolt titán-dioxid (TiO<sub>2</sub>-Fe), melyet Ambrus Zoltán kollégámnak köszönhetek, illetve a nitrogénnel módosított titán-dioxid (TiO<sub>2</sub>-N), melynek szintézise Pap Zsolt kollégám nevéhez fűződik. A többi nem kereskedelmi forgalomban kapható titán-dioxidot jómagam állítottam elő. Így az ezüst, illetve arany nanorészecskéket tartalmazó titán-dioxid/nemesfém kompozitokat (TiO<sub>2</sub>-P25-Ag, TiO<sub>2</sub>-P25-Au), a kénnel és nitrogénnel módosított titán-dioxidot (TiO<sub>2</sub>-P25-NS), a jóddal módosított titán-dioxidot (TiO<sub>2</sub>-I), illetve a nem adalékolt rutil kristályfázisú titán-dioxidokat (Rutil-O; Rutil-RHSE-400-1000).

#### **5.1.1. Lánghidrolízissel előállított, nem adalékolt titán-dioxid előállítása**

A TiO<sub>2</sub>-LH fotokatalizátort egy speciális gázegő segítségével, Ti(IV)-klorid prekursor-gőz hidrogén lángba történő bevezetésével állították elő (optimális oxigén-hidrogén arány alkalmazása mellett). Részletes leírás található *Balázs és munkatársainak* publikációiban [201, 202].

#### **5.1.2. Vassal módosított titán-dioxid előállítása**

A TiO<sub>2</sub>-Fe fotokatalizátor előállításához vas(III)-kloridot oldottunk fel titán(III)-klorid sósavas oldatában, majd ammónia vizes oldatát csepegtettük az oldathoz. A csepegtetés során sárgás színű szuszpenzió keletkezett, melyet lecentrifugáltunk, majd az üledéket 80 °C-on szárítottuk be [71]. A kapott halvány sárga port kalcináló csőkemencében 600 °C-on hőkezeltük 10 percig, a Pap Zsolt munkatársam által kidolgozott RHSE (*rapid heating, short exposure* – vagyis gyorsfelfűtés, rövid hőkezelés) módszert alkalmazva [50]. A módszer lényege, hogy a kívánt hőmérsékletet rövid idő alatt, nagy felfűtési sebességgel érjük el, és a mintát mindösszesen 10 percig tartjuk az adott hőmérsékleten, és ezután rögtön kivesszük a kvarccsónakot a kemencéből. A kapott mintákat kihűlés és porítás után centrifugálásos mosással valamint UV megvilágítással tisztítottuk, végül 80 °C-on beszárítottuk és porítottuk [71].

### 5.1.3. Nitrogénnel módosított titán-dioxid előállítása

A  $\text{TiO}_2$ -N fotokatalizátor előállításához jégcetet csepegtettünk (1.7 mL) folyamatosan kevertetett, jégfürdőn tartott ( $T < 5^\circ\text{C}$ ) salétromsavhoz (70%, 10 mL), majd további kevertetés mellett lassan 5 mL titán-tetrakloridot is hozzácsepegtettünk az oldathoz, ügyelve arra, hogy az oldat ne melegedjen fel. A hidrolízis során  $\text{NO}_2$  szabadult fel, és a diszperzió sárgás-barnás színű lett ( $\text{pH} < 1.0$ ). Egy órás öregítést követően 100 mL Milli-Q vizet adagoltunk a diszperzióhoz, és ammónia vizes oldatával a pH-t 8-ra állítottuk be, majd a diszperziót további 24 óráig öregítettük szobahőmérsékleten. Az ezt követő  $80^\circ\text{C}$ -on kivitelezett beszárítás után halvány sárga port kaptunk, melyet kalcináló csökemencében  $400^\circ\text{C}$ -on 10 percig hőkezeltük a már említett RHSE (*rapid heating, short exposure*) módszert alkalmazva [50]. Az így nyert titán-dioxidot etanol-víz elegyben diszpergáltuk (50:50 v/v%), majd centrifugálással, és UV megvilágítással tisztítottuk, végül achát mozsárban porítottuk. További részletek találhatóak kutatócsoportunk 2011-es, és 2012-es publikációiban [50, 203].

### 5.1.4. Ezüsttel módosított titán-dioxid előállítása

Az ezüst nanorészecskéket tartalmazó  $\text{TiO}_2$ -P25-Ag nanokompozitok előállításához ezüst-acetátot használtunk. Így a szintézis során melléktermékként keletkező ecetsav UV megvilágítás hatására fotokatalitikus úton lebontható, és elérhető, hogy a szintézis végén szervesanyagtól mentes, tiszta fotokatalizátort nyerjünk. 10 L Milli-Q vízben szuszpendáltunk el 20,0 g  $\text{TiO}_2$ -ot (Aeroxide P25), majd számított mennyiségű ezüst-acetátot (0,1563 g; 1 m/m% ezüsttartalom az előállítandó nanokompozitban) mértünk a szuszpenzióba. Ezt követően mágneses kevertetés mellett kristályos oxálsav bemérésével 10 mM-ra állítottuk be az oldat oxálsav-koncentrációját. Az összeöntést követően 1-2 perc után sárgás színű lett a szuszpenzió. Ezután 48 órán keresztül UV fény alatt tartottuk a szuszpenziót (további kevertetés mellett). Az UV megvilágítás hatására azonnal barnássárga, karamellás színűvé, illetve jól ülepedővé vált a szuszpenzió. A 48 órás megvilágítás alatt az oldat pH-ja, illetve vezetőképessége visszaállt a Milli-Q vízre jellemző értékekre, valamint a szuszpenzió ülepedése is megszűnt. Mindez arra engedett következtetni, hogy az oxálsav, illetve a keletkező ecetsav maradéktalanul elbomlottak. Ezt TOC méréssel is igazoltuk. A tisztítás után a szuszpenziót  $98^\circ\text{C}$ -on beszárítottuk, majd az előállított 1 m/m% ezüstöt tartalmazó titán-dioxid alapú fotokatalizátort achát mozsárban porítottuk [20, 203].

### 5.1.5. Arannyal módosított titán-dioxid előállítása

A  $\text{TiO}_2$ -P25-Au nanokompozit előállításához az aranyat tartalmazó kristályos hidrogén-tetrakloro-aurátot kloridionra nézve tízszeres anyagmennyiségű hidrogén-kloridot tartalmazó tömény sósavban oldottuk fel. A szintézis során 2,0 g P25 fotokatalizátort szuszpendáltunk 900 ml Milli-Q vízben, amelyhez az előbb leírt arany-vegyület oldatából 8,34 mL-t adagoltunk, majd ezt követően megfelelő mennyiségű oxálsavat mértünk a szuszpenzióhoz ( $V = 1.0 \text{ L}$ ;  $c_{\text{oxálsav}} = 10 \text{ mM}$ ,  $c_{\text{Au}} = 0,2428 \text{ mM}$ ). A fehér színű szuszpenzió erősen aggregálódott részecskéket tartalmazott. Folyamatos kevertetés mellett, UV-fény hatására azonnal megindult az arany  $\text{TiO}_2$  felületére történő fotoredukciós leválása (ezt a kolloidális méretű arany nanorészecskékre jellemző lila szín jelezte). További 48 órás UV megvilágítás hatására az oxálsav teljesen lebomlott (ezt TOC méréssel igazoltuk). Az előállított  $\text{TiO}_2$ -P25-Au hidrofilitása miatt 1,0 mM-os oxálsav oldatot használtunk a centrifugálásos mosás során, mivel így a minták megfelelően ülepszíthetővé váltak. A mosás után a maradék oxálsavat UV-fény alatt fotokatalitikus oxidációval távolítottuk el. A tisztított fotokatalizátort tartalmazó szuszpenziót  $80^\circ\text{C}$ -on beszárítottuk, majd az így nyert 1 m/m% aranytartalmú fotokatalizátort achát mozsárban porítottuk [20, 203].

### 5.1.6. Nitrogénnel és kénnel módosított titán-dioxid előállítása

A  $\text{TiO}_2$ -NS fotokatalizátor előállításához a 60 percen át dörzsmozsárban homogenizált, 2,0 g P25 titán-dioxidot és 0,5 g tiokarbamidot tartalmazó keveréket 60 percen át  $400^\circ\text{C}$ -on hőkezeltük (felfűtési sebesség:  $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ ) levegő atmoszférában a *Rengifo-Herrera és munkatársai* [44] által leírt módszerhez hasonlóan. A hőkezelés során a kalcináló csőben sárga gázok jelentek meg, illetve a cső falán sárgás színű lerakódás is megfigyelhető volt. A hőkezelés végén nitrogéngázt fúvattunk a csőbe, és a mintát így hagytuk kihűlni. Az így előállított okker-sárga színű fotokatalizátort centrifugálásos mosásnak vetettük alá, majd szárítás ( $80^\circ\text{C}$ ) után achát mozsárban porítottuk [112].

### 5.1.7. Jóddal módosított titán-dioxid előállítása

A fotokatalizátor előállításához a *Hong és munkatársai* [74] által leírt módszert optimalizáltuk. A publikáció szerint titán(IV)-butoxidot kell csepegtetni 0,15 M-os jódsav-oldatba. Az említett cikkben azonban nincs megemlítve az alkalmazott  $n_{\text{I}}/n_{\text{Ti}}$  arány, így készítettünk egy fotokatalizátor sorozatot, különböző  $n_{\text{I}}/n_{\text{Ti}}$  arányokat (0,0; 0,1; 0,5; 1,3; 2,6) alkalmazva. Különböző mennyiségű (9,8-254,6 mL) 0,15 M-os jódsav oldatba 5 mL titán(IV)-

butoxidot csepegtettünk 1 mL/perc sebességgel, intenzív mágneses kevertetés mellett (a sorozat első tagjának előállításakor az 5 mL titán(IV)-butoxidot Milli-Q vízbe csepegtettük). A szuszpenziókat 60 perc további kevertetés után 80 °C-on beszárítottuk, majd az így nyert vöröses-lilás színű titán-oxid-hidroxid/jódsav keverékeket dörzsmozsárban porítottuk, végül kalcináltuk (felfűtési sebesség: 4 °C/perc, T=400 °C, t=120 perc). A kalcinálás során elemi jód szabadult fel a mintákból. A lila színű jódgőz a kalcináló csőben áramoltatott levegő hatására hagyta el a kemencét. A hőkezelések után a fotokatalizátorokat centrifugálós mosásnak vetettük alá, majd 80 °C-on kivitelezett beszárítás után újra achát mozsárban porítottuk őket. Az így nyert sárgás-barnás titán-dioxidok színe az előállítás során alkalmazott  $n_I/n_{Ti}$  arány növekedésével egyre sötétedett. Megjegyzendő továbbá, hogy az átlagos részecskeméret is nőtt az előállítás során alkalmazott  $n_I/n_{Ti}$  arány növelésével. Valamennyi fotokatalizátornak vizsgáltuk a fotokatalitikus aktivitását (fenol modellszennyező segítségével) mind UV-, mind látható fénnel történő gerjesztés esetében. A kísérleti eredmények alapján a legnagyobb fotokatalitikus aktivitást az a fotokatalizátor mutatta, melynek előállítása során  $n_I/n_{Ti}=0,5$  arányt alkalmaztunk. A következőkben a „TiO<sub>2</sub>-I” jelzés ezt a fotokatalizátort jelöli. Az előállítási módszer optimalizálásával kapcsolatos további részletek megtalálhatóak 2013-as publikációnkban [78].

#### 5.1.8. Rutil fázisú titán-dioxidok előállítása

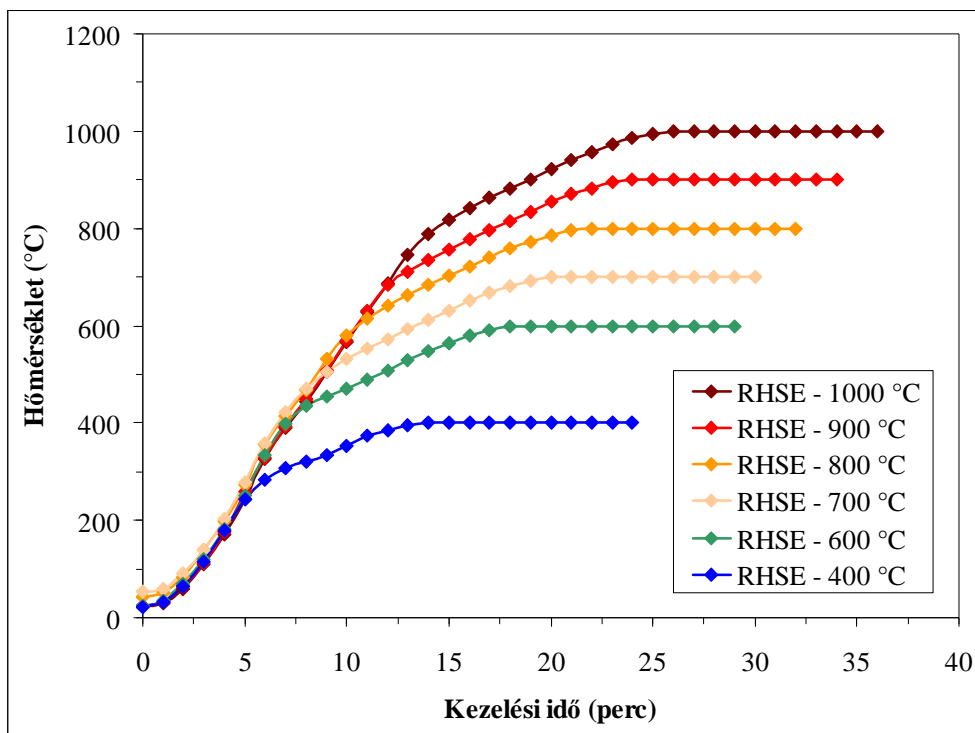
Vizsgálataim során kapott (a későbbiekben bemutatott) eredményeim indokoltá tették, hogy előállítsak kis részecskeméretű (~5 nm), nagy fajlagos felületű, nem adalékolt rutil kristályfázisú titán-dioxidot. Először *Chu és munkatársainak* publikációja [204] alapján próbáltuk előállítani a “nanorutilt” a következők szerint: háromnyakú gömblombikba 400 mL 4 M-os sósavoldathoz 22 mL (-15 °C-ra hűtött) titán-tetrakloridot csepegtettünk mágneses kevertetés mellett (a lombikban nitrogén gáz bevezetésével biztosítottuk a sósav feletti atmoszféra alacsony nedvességtartalmát a hidrolízis visszaszorítása érdekében). A folyamatosan kevert elegyet 15 perc után 95 °C-ra melegítettük (visszafolyós hűtő használata mellett), és 3 órán át tartottuk ezen a hőmérsékleten. A fűtés kikapcsolása után 24 óráig öregítettük az oldatot szobahőmérsékleten. Ezután 50 °C-on elpárologtattuk a sósav nagy részét, majd 95 °C-on végzett beszárítás után, a visszamaradó szilárd anyagot achát mozsárban porítottuk. Ezen módszerrel azonban nem sikerült rutil fázisú TiO<sub>2</sub>-ot előállítani (többszöri próbálkozás után sem). A kapott minták az XRD mérések alapján nagyrészt amorf titán-oxid-hidroxid-ot tartalmaztak, illetve a csekély mennyiségű kristályos fázis nagyrészt anataz volt. Ebből adódóan más szintézissel próbálkoztunk.

Mivel a titán-tetraklorid egy igen kényes, nehezen kezelhető anyag (rendkívül könnyen hidrolizál akár elenyésző nedvességtartalommal is) célszerűnek tartottuk más titánvegyület felhasználását. *Tang és munkatársainak* [205] közleményében található egy leírás, mellyel titán-tetrabutoxidból lehet kis részecskeméretű rutilt előállítani. A rutil kristályfázis kialakulásának feltétele, hogy a kiindulási anyagokat megfelelő arányban kell alkalmazni, amely az említett publikáció szerint a következő tartományban van:  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4:\text{H}^+:\text{H}_2\text{O} = 1:2-3:50$ . A szerzők beszámolnak arról, hogy a módszer igen érzékeny a savkoncentrációra. Mind magasabb, mind alacsonyabb savkoncentráció anatóz fázis kialakulásához vezethet (illetve semleges pH környékén a hidrolízis amorf Ti-oxidot eredményez). Vizsgálataim szerint a  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4:\text{H}^+:\text{H}_2\text{O} = 1:2:50$  arány alkalmazása esetén még anatóz fázist is tartalmaz az előállított fotokatalizátor, a  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4:\text{H}^+:\text{H}_2\text{O} = 1:3:50$  arány azonban már tiszta rutil előállítását teszi lehetővé. Az említett publikációban [205] salétromsavat alkalmaztak a megfelelő  $\text{H}^+$  koncentráció biztosításához, jelen munkában azonban sósavat használtunk, hogy elkerüljük az esetleges nitrogén beépülést a kristályszerkezetbe. Bár a nitrogén adalékolás javítja a fényelnyelést a látható fény hullámhossztartományában, azonban jelen esetben nem adalékolat rutil előállítása volt a cél. A szintézis során 44,6 mL vízhez hozzácsepegtettünk 15,7 mL tömény sósavat (mágneses kevertetés mellett). Ezután választótölcsérrel, 1 mL/perc csepegtetési sebességgel hozzáadtunk 21,3 mL titán-tetrabutoxidot az oldathoz. 15 perc öregítés után leállítottuk a mágneses keverőt, ami két jól elkülöníthető, átlátszó fázis kialakulását eredményezte (az alsó réteg színtelen, míg a felső enyhén sárgás). Az alsó, szerves fázist választótölcsér segítségével nyertük ki, majd Erlenmeyer-lombikba öntöttük, és vízfürdőn 1 napig öregítettük. Az öregítés hőmérsékletének megválasztása szintén kritikus a kristályosodás végkimenetelét illetően. A magasabb hőmérséklet gyorsabb kristályosodást eredményez, azonban 60°C fölött már az anatóz fázis kialakulása kedvezményezett [206] (a rutil kialakulásához kisebb aktiválási energia is elegendő, mivel termodinamikailag stabilisabb). A 24 órás vízfürdőben elvégzett öregítés hőmérsékletét így 40°C-ra állítottuk. A 24 órás hőkezelés során végbement a kikristályosodás (fehér színű csapadék jelent meg a lombikban). Ezt követően a mintát (ugyancsak 40 °C-on) szárítószekrényben beszárítottuk (1 nap), majd 10 percig achát mozsárban porítottuk. Az így előállított titán-dioxid kloridion-tartalmát centrifugálásos mosással távolítottuk el. A mosást követően a szuszpenziót ismét beszárítottuk ( $T=40\text{ °C}$ ), majd a titán-dioxid port (Rutil-O) újra porítottuk (achát mozsárban, 10 percig).

A kis részecskeméretű rutil előállítása után előállítottunk egy sorozatot különböző részecskeméretű rutil fázisú titán-dioxidokból. Ehhez az előbbieken ismertetett Rutil-O fotokatalizátort különböző hőmérsékleteken kalcináltuk. A titán-dioxid porból 1,5 g



menyiséget kalcináltunk (porceláncsónakban) a csőkemence kvarccsővében (400, 600, 700, 800, 900, illetve 1000 °C-on). A hőkezeléshez a már említett RHSE (*rapid heating, short exposure* – vagyis gyorsfelfűtés, rövid hőkezelés) módszert alkalmaztuk (**18. ábra**). A hőkezelés során 1 L/perc áramlási sebességgel sűrített levegőt vezettünk a csőkemencébe az esetlegesen felszabaduló szennyeződések eltávolítására. A hőkezelés után a mintákat ismét 10 percig porítottuk achát mozsárban.



**18. ábra**

*A Rutil-O fotokatalizátor hőkezelése különböző hőmérsékleteken*

## 5.2. Fotokatalizátorok anyagszerkezeti jellemzése

Jelen fejezetben mutatom be a vizsgált kereskedelmi forgalomban kapható és a saját készítésű titán-dioxidok, legfőbb anyagszerkezeti jellemzőit [78, 112, 203], kivéve a csak rutil kristályfázist tartalmazó saját készítésű titán-dioxidokat (melyeket a későbbiekben külön fejezetben részletezek). Az **1. táblázat**ban találhatóak a fotokatalizátorok számszerűen jellemezhető tulajdonságai, úgy mint a részecskeméret, a kristályfázis-megoszlás, a módosító elem koncentrációja a fotokatalizátorban (XPS illetve XRF mérések eredményei), és a fajlagos felület.

Fotokatalizátor	Anatáz (m/m%)	Rutil (m/m%)	D <sub>A</sub> (nm)	D <sub>R</sub> (nm)	módosító elem koncentrációja (atom%)	fajlagos felület (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub> -P25	90	10	25	39	-	49
TiO <sub>2</sub> -AA	100	0	85	-	-	~10
TiO <sub>2</sub> -AR	4	96	~315 <sup>b</sup>		-	~3
TiO <sub>2</sub> -TP-S201	100	0	17	-	N:0.82 <sup>d</sup>	80
TiO <sub>2</sub> -VLP7000	100	0	8	-	S:0.33 <sup>c</sup> / N:1.21 <sup>d</sup>	296
TiO <sub>2</sub> -LH	84	16	50	65	-	21
TiO <sub>2</sub> -Fe	29	71	35	31	0.37 <sup>c</sup>	28
TiO <sub>2</sub> -N	95 <sup>a</sup>	0	7	-	1.32 <sup>d</sup>	139
TiO <sub>2</sub> -P25-Ag	90	10	25	39	0.24 <sup>c,e</sup>	51
TiO <sub>2</sub> -P25-Au	90	10	25	39	0.13 <sup>c,e</sup>	51
TiO <sub>2</sub> -P25-NS	94	6	25	39	S:0.13 <sup>c</sup> / N:Ø	55
TiO <sub>2</sub> -I	98	2	9	Ø	1.57 <sup>c</sup> / 0.67 <sup>d</sup>	80

**1. táblázat**

*Fotokatalizátorok anyagszerkezeti jellemzői (a: brookit tartalom 5m/m%, D<sub>B</sub> = 14.4 nm; b: részecskeméretet TEM képekből határoztuk meg; c: XRF mérésből számítva; d: XPS mérésből számítva; e: ezen értékek tömegszázalékban kifejezve 0,94 m/m%-ot, illetve 0,96 m/m%-ot jelentenek az ezüsttel, illetve az arannyal módosított TiO<sub>2</sub> esetében; Ø: nem meghatározható)*

A nem P25 alapú, saját készítésű titán-dioxidok közül a TiO<sub>2</sub>-Fe fotokatalizátor viszonylag nagy arányban (71 m/m%) tartalmaz rutil fázist. Ez a viszonylag magas kalcinálási hőmérséklet (600 °C) eredménye. A TiO<sub>2</sub>-N, illetve a TiO<sub>2</sub>-I fotokatalizátorok nagyrészt (95 illetve 98 m/m%) anatáz kristályfázist tartalmaznak (a TiO<sub>2</sub>-N minta 5 m/m% brookitot, míg a TiO<sub>2</sub>-I fotokatalizátor 2 m/m% rutilt is tartalmaz) a viszonylag alacsony (400 °C) kalcinálási hőmérséklet következtében. Ugyancsak a kalcinálási hőmérsékletek eltéréséből adódóan a TiO<sub>2</sub>-Fe fotokatalizátor átlagos részecskemérete (D ~ 31-35 nm) nagyobb, míg fajlagos felülete

(28 m<sup>2</sup>/g) kisebb, mint a 400 °C-on kalcinált TiO<sub>2</sub>-N (D ~ 7 nm; fajlagos felület: 139 m<sup>2</sup>/g), illetve TiO<sub>2</sub>-I (D ~ 9 nm; fajlagos felület: 80 m<sup>2</sup>/g) fotokatalizátorok ezen jellemzői.

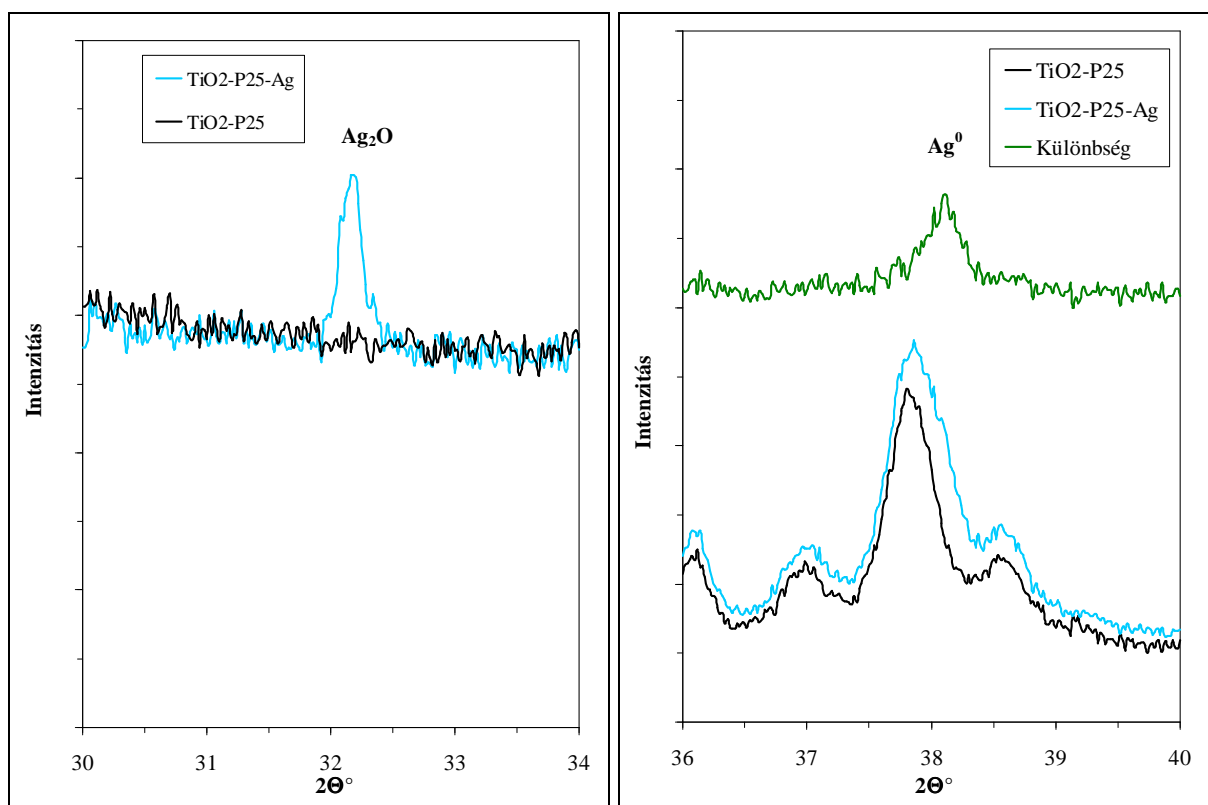
A P25 alapú, nemesfémekkel módosított titán-dioxidok (TiO<sub>2</sub>-P25-Ag, TiO<sub>2</sub>-P25-Au) kristályfázis megoszlása, részecskemérete, illetve fajlagos felülete csaknem teljesen megegyezik az alapfotokatalizátorral (TiO<sub>2</sub>-P25), jellemző értékekkel (90 m/m% anatáz, 10 m/m% rutil; D<sub>A</sub> ~ 25 nm, D<sub>R</sub> ~ 39 nm; fajlagos felület: 49 m<sup>2</sup>/g), vagyis az előállítások során elvégzett lépések nem változtattak számottevően a fotokatalizátor ezen tulajdonságain. A P25 tiokarbamid jelenlétében elvégzett kalcinálásával előállított TiO<sub>2</sub>-P25-NS fotokatalizátorban 94 m/m% anatáz tartalmat határoztunk meg, a részecskeméret nem változott, míg a fajlagos felület 49 m<sup>2</sup>/g értékről 55 m<sup>2</sup>/g értékre emelkedett.

A lánghidrolízissel előállított, nem adalékolt TiO<sub>2</sub>-LH fotokatalizátor kristályfázis megoszlása (84 m/m% anatáz, 16 m/m% rutil) nagyon hasonlít a TiO<sub>2</sub>-P25 fotokatalizátorra jellemző fázismegoszláshoz (90 m/m% anatáz, 10 m/m% rutil), azonban részecskemérete jelentősen nagyobb (D<sub>A</sub> ~ 50 nm, D<sub>R</sub> ~ 65 nm), így a fajlagos felülete jelentősen kisebb (21 m<sup>2</sup>/g), mint az említett kereskedelmi forgalmú fotokatalizátoré (D<sub>A</sub> ~ 25 nm, D<sub>R</sub> ~ 39 nm; fajlagos felület: 49 m<sup>2</sup>/g).

A nem adalékolt Aldrich anatáz (TiO<sub>2</sub>-AA), illetve Aldrich rutil (TiO<sub>2</sub>-AR) még nagyobb részecskemérettel (D<sub>TiO2-AA</sub> ~ 85 nm; D<sub>TiO2-AR</sub> ~ 315 nm) illetve még kisebb fajlagos felülettel (<10 m<sup>2</sup>/g illetve <3 m<sup>2</sup>/g) rendelkeznek.

A vizsgált kereskedelmi forgalomban kapható adalékolt fotokatalizátorok (TiO<sub>2</sub>-TP-S201 illetve TiO<sub>2</sub>-VLP7000) 100 %-ban anatáz kristályfázist tartalmaznak, részecskeméretük igen kicsi (D<sub>TiO2-TP-S201</sub> ~ 17 nm; D<sub>TiO2-VLP7000</sub> ~ 9 nm), míg fajlagos felületük kifejezetten nagy (80 m<sup>2</sup>/g, illetve 296 m<sup>2</sup>/g).

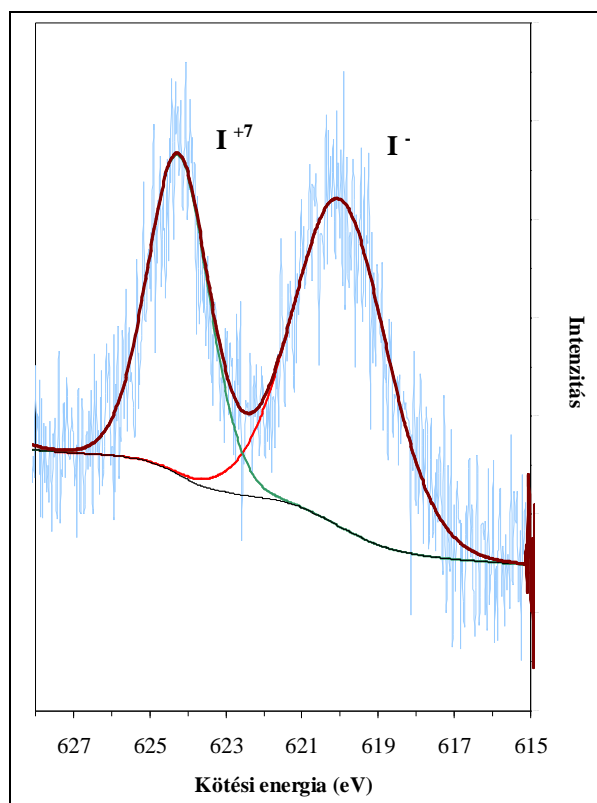
A TiO<sub>2</sub>-P25-Ag fotokatalizátor esetében két kis csúcs látható a porröntgen diffraktogrammon 32,2°-nál illetve 38,1°-nál (**19. ábra**). Az első csúcs az Ag<sub>2</sub>O jele [207]. A második kis intenzitású jel, mely elemi ezüst (Ag<sup>0</sup>) jelenlétére utal [20, 208] átfedésben van az anatáz kristályfázisra jellemző csúccsal, ezért akkor látszódik jól, ha kivonjuk a nem adalékolt P25-re jellemző háttérrel. A TiO<sub>2</sub>-P25-Au fotokatalizátor esetében az XRD mérések nem mutatták ki az arany jelenlétét.



**19. ábra**

*TiO<sub>2</sub>-P25-Ag fotokatalizátor röntgendiffraktogramjai*

Az **1. táblázat**ban láthatóak a titán-dioxidokban jelen lévő módosító elemek koncentrációi is, melyeket XRF illetve XPS mérésekkel határoztunk meg. Az XRF-fel a TiO<sub>2</sub>-P25-Au fotokatalizátorra mért 0,13 atom% aranytartalmat, illetve a TiO<sub>2</sub>-P25-Ag fotokatalizátorra mért 0,24 atom% ezüsttartalmat tömegszázalékra átszámítva 0,96 m/m%-ot, illetve 0,94 m/m%-ot kapunk, mely értékek kellő mértékben megközelítik a kívánt 1,0 m/m%-ot. A vassal adalékolt TiO<sub>2</sub> esetében mért vas-tartalom (0,37 atom%) ugyancsak nagyon közel esik az előállítás során beállított elméleti értékhez (0,40 atom%). A TiO<sub>2</sub>-N minta 1,32 atom% (nagyreszt intersticiális) nitrogént tartalmaz a részecskék felületén (XPS mérés; N1s nitrogén csúcs; 400,5 eV) [50]. A TiO<sub>2</sub>-I minta, ugyancsak az XPS mérés (**20. ábra**) eredménye alapján 0,67 atom% jódot tartalmaz a fotokatalizátor felületén, melynek 61 %-a adszorbeált I<sup>-</sup> [81] (I 3d5/2; 620,0 eV), illetve 39 %-a I<sup>+</sup> [81, 91] (I 3d5/2; 624,9 eV).

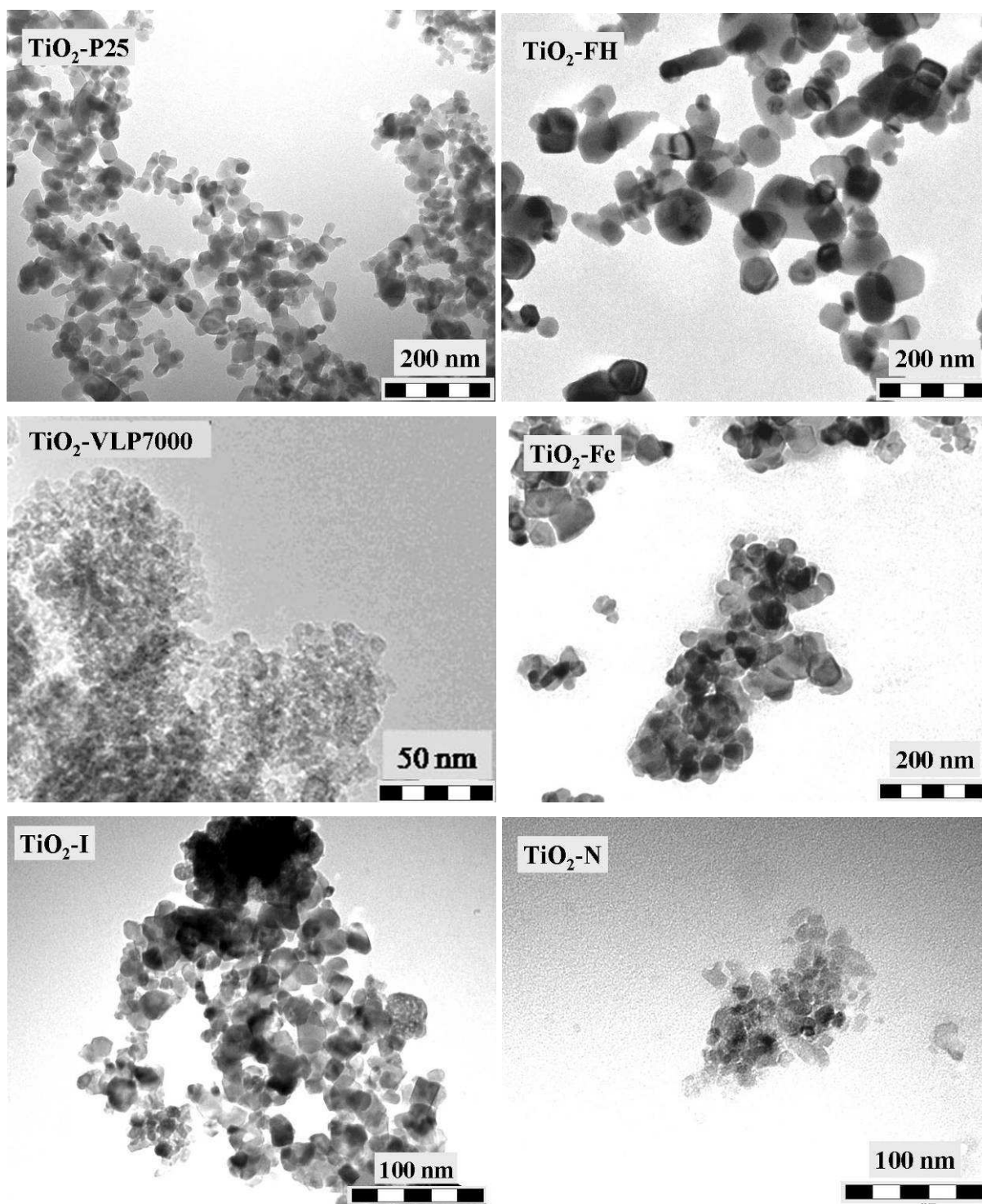


**20. ábra**

*TiO<sub>2</sub>-I fotokatalizátor XPS spektruma*

A jóddal módosított titán-dioxid jódtartalmát XRF méréssel is jellemeztük. A mért 1,57 atom%-ot átszámolva az előállított fotokatalizátorban mindösszesen 0,048 az  $n_I/n_{Ti}$  arány. Ez azt jelenti, hogy a szintézis során alkalmazott ( $n_I/n_{Ti}=0,5$ ) jód mennyiségének kb. 10 %-a épült be a fotokatalizátorba.

A transzmissziós elektronmikroszkóppal készített képekből (bemutató jelleggel látható néhány felvétel a **21. ábrán**) megállapítható, hogy a TiO<sub>2</sub>-P25, a TiO<sub>2</sub>-LH, valamint a TiO<sub>2</sub>-I fotokatalizátorok egyaránt tartalmaznak szögletes és lekerekített formákat. Megfigyelhető, hogy a TiO<sub>2</sub>-I fotokatalizátor részecskeméret-eloszlása polidiszperz, vagyis egészen apró ( $D \sim 5$  nm), és jóval nagyobb ( $D \sim 30$  nm) részecskéket is tartalmaz. A legkisebb részecskeméretekkkel a TiO<sub>2</sub>-VLP7000, illetve a TiO<sub>2</sub>-N fotokatalizátorok rendelkeznek, míg a legnagyobbal az Aldrich rutil (ez utóbbi fotokatalizátorról készült kép az 5.5.1. fejezetben a **38. ábrán** látható).

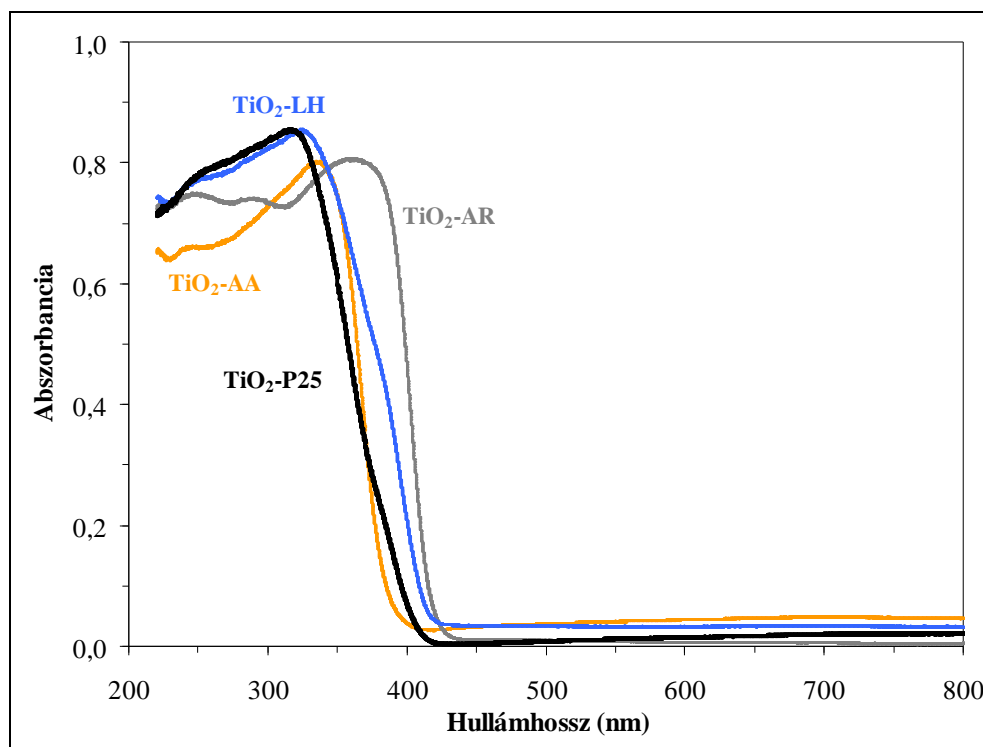


21. ábra

*Transzmissziós elektron mikroszkóppal készített képek*

A 22. ábrán láthatók a nem adalékolt titán-dioxidok diffúz reflexiós spektrumai, melyekről leolvasható, hogy az egyes fotokatalizátorok milyen hullámhossztartományba eső fotonokat képesek elnyelni. Az ábrán szereplő fotokatalizátorok mind fehér színűek. A csak anatáz kristályfázist tartalmazó  $\text{TiO}_2\text{-AA}$  fotokatalizátor fényelnyelése ennek megfelelően még

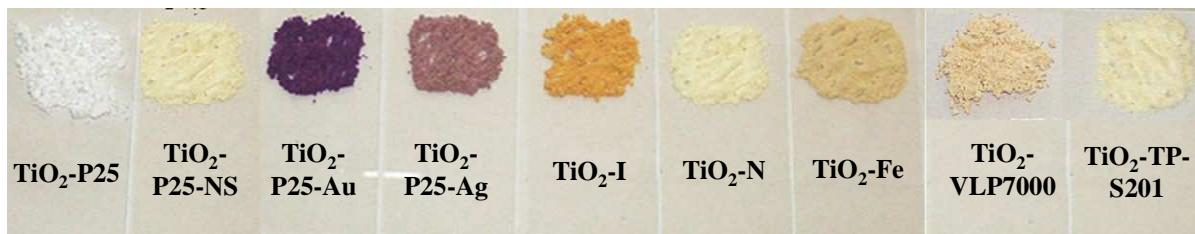
400 nm előtt megszűnik. A másik három fotokatalizátor csekély mennyiségű látható fényt ( $\lambda > 400$  nm) is elnyel. A rutil tartalom növekedésének sorrendjében ( $\text{TiO}_2\text{-P25} < \text{TiO}_2\text{-LH} < \text{TiO}_2\text{-AR}$ ), a fényelnyelés egyre inkább eltolódik a nagyobb hullámhosszak felé.



**22. ábra**

*Nem adalékolt titán-dioxidok diffúz reflexiós spektrumai (DRS)*

Az adalékolt fotokatalizátorok mindegyike színes, ami egyértelműen jelzi, hogy elnyelik a látható fény egy részét. A jóddal, a nitrogénnel, a vassal valamint a nitrogénnel és kénnel adalékolt fotokatalizátorok sárgás színűek. A  $\text{TiO}_2\text{-Au}$  nanokompozit lila-, míg a  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  nanokompozit mályva színű (23. ábra).

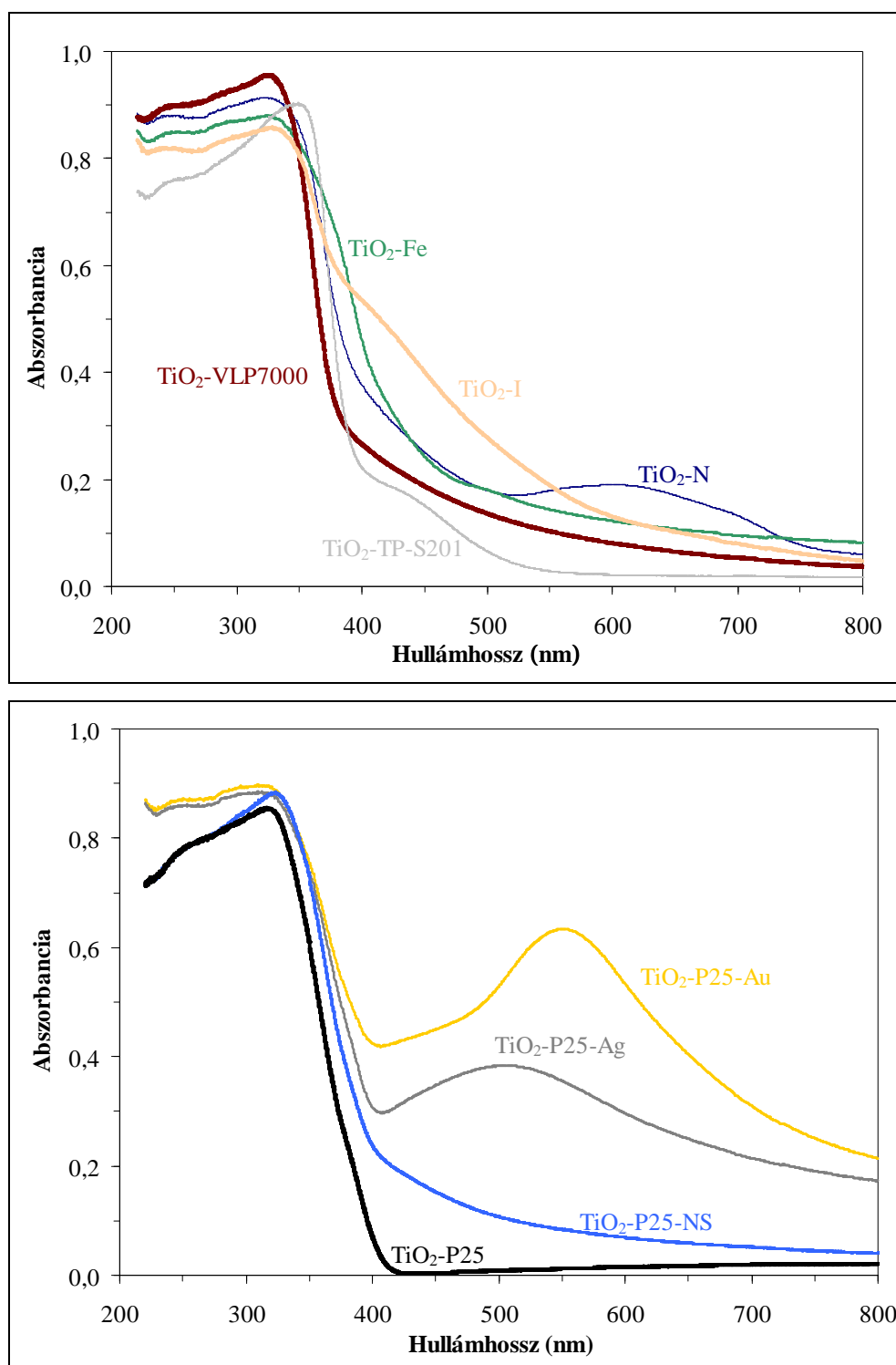


**23. ábra**

*A vizsgált adalékolt titán-dioxid porok fényképei*

A 24. ábrán az adalékolt fotokatalizátorok diffúz reflexiós spektrumait mutatom be, melyek ugyancsak alátámasztják, hogy az adalékolt fotokatalizátorok a látható fény

hullámhossztartományában is mutatnak fényelnyelést. Meg kell azonban jegyezni, hogy a fényelnyelés természetesen nem jelenti automatikusan azt, hogy az adott fotokatalizátor gerjeszthető is az adott hullámhosszú fotonnal.



24. ábra

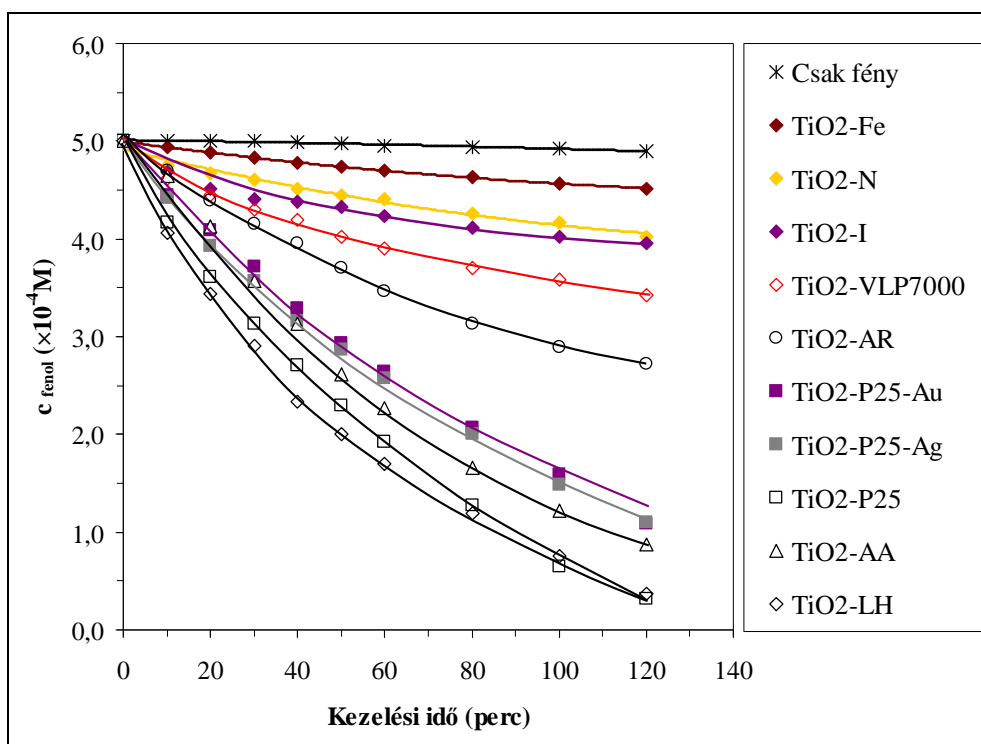
*Adalékolt titán-dioxidok diffúz reflexiós spektrumai (DRS) – felső ábrán a nem P25 alapú titán-dioxidok, alsó ábrán a P25 alapú titán-dioxidok*



### 5.3. Fotokatalizátorok aktivitásának jellemzése

#### 5.3.1. Szerves szennyezőanyagok fotokatalitikus ártalmatlanítása

Kutatómunkám elején a vizsgált fotokatalizátorok UV aktivitását vizsgáltuk fenol modellszennyező esetén. A **25. ábrán** láthatóak az UV megvilágítás mellett végzett fotokatalitikus kísérletek bomlángörbéi, melyek  $5 \times 10^{-4}$  M-os fenol-oldat fotokatalitikus oxidációját ábrázolják különböző fotokatalizátorok alkalmazása esetén. A fenol koncentrációjának csökkenését HPLC-vel követtük.



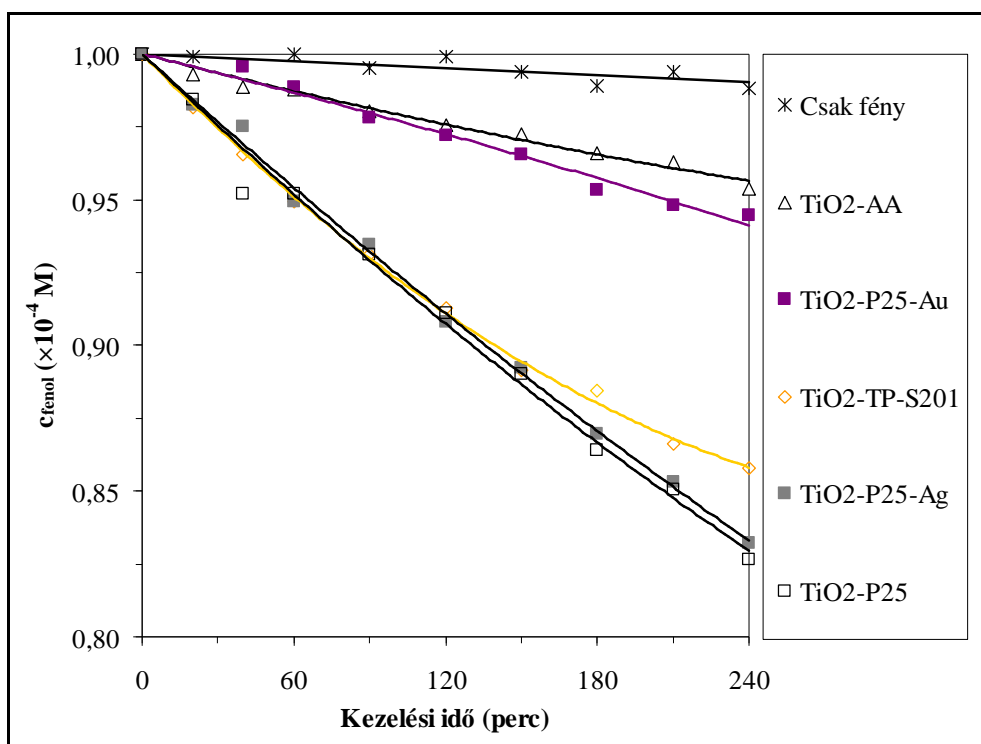
25. ábra

$5 \times 10^{-4}$  M-os fenol oldat fotokatalitikus oxidációja (UV-fotoreaktor)

A legnagyobb aktivitásokat a nem adalékolt, nagyrészt (vagy teljes mértékben) anatáz kristályfázist tartalmazó titán-dioxidok ( $\text{TiO}_2\text{-LH} > \text{TiO}_2\text{-P25} > \text{TiO}_2\text{-AA}$ ) mutatták. Az ezüst illetve arany nanorészecskéket is tartalmazó  $\text{TiO}_2$ /nemesfém nanokompozitok ( $\text{TiO}_2\text{-P25-Ag}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P25-Au}$ ) fotokatalitikus aktivitása csekély mértékben kisebb, mint az alap titán-dioxidé ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ). A fotokatalitikus aktivitás csökkenő sorrendjében a nem adalékolt Aldrich rutil ( $\text{TiO}_2\text{-AR}$ ) következik, majd még kisebb aktivitásokkal következnek a módosított titán-dioxidok ( $\text{TiO}_2\text{-VLP7000} > \text{TiO}_2\text{-I} > \text{TiO}_2\text{-N} > \text{TiO}_2\text{-Fe}$ ). Fotokatalizátor jelenléte nélkül, az UV fény hatására a 120 perces bevilágítás során a fenol koncentrációcsökkenése 1% alatt maradt.

Oxálsav modellszennyezővel végzett kísérleteimet jelen disszertációmban nem részletezem, annyit azonban megjegyzek, hogy a nemesfémekkel módosított titán-dioxidok ( $\text{TiO}_2\text{-P25-Ag}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P25-Au}$ ) UV megvilágítás esetében jelentősen nagyobb aktivitást mutattak oxálsav fotokatalitikus bontása során mint az alapfotokatalizátor (a kezdeti bomlásebesség kb. 3-szor nagyobb a kompozitok javára) [203]. *Szabó-Bárdos és munkatársai* korábbi közleményükben ugyancsak beszámoltak a nemesfém tartalmú titán-dioxidok kimagasló aktivitásáról UV megvilágítás, illetve oxálsav modellszennyező esetén [18].

Mint azt már korábban hangsúlyoztam, kutatómunkám egyik fő célja az volt, hogy előállítsak, illetve vizsgáljak látható fénnel is hatékonyan gerjeszthető titán-dioxid alapú fotokatalizátorokat, melyek beltéri alkalmazásokra is hasznosíthatók, illetve várhatóan a napfényt is hatékonyabban hasznosítják, mint a csak UV fénnel gerjeszthető tiszta titán-dioxid (mivel a napfény intenzitása kb. 10-szer akkora a látható fény hullámhossztartományában, mint az UV-tartományban (**4. ábra**). Éppen ezért a vizsgált fotokatalizátorok látható fénnel való gerjeszthetőségét is jellemeztük fenol ( $1 \times 10^{-4}$  M) fotokatalitikus oxidációjával (VIS-fotoreaktor). A kísérletek eredményei a **26.** illetve a **27. ábrán** láthatóak két részletben. A **26. ábrán** a  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  fotokatalizátorral végzett kísérlethez tartozó bomlásgörbe látható azon fotokatalizátorokkal végzett kísérletek bomlásgörbéivel, melyek kisebb aktivitást mutattak a referencia fotokatalizátornál.



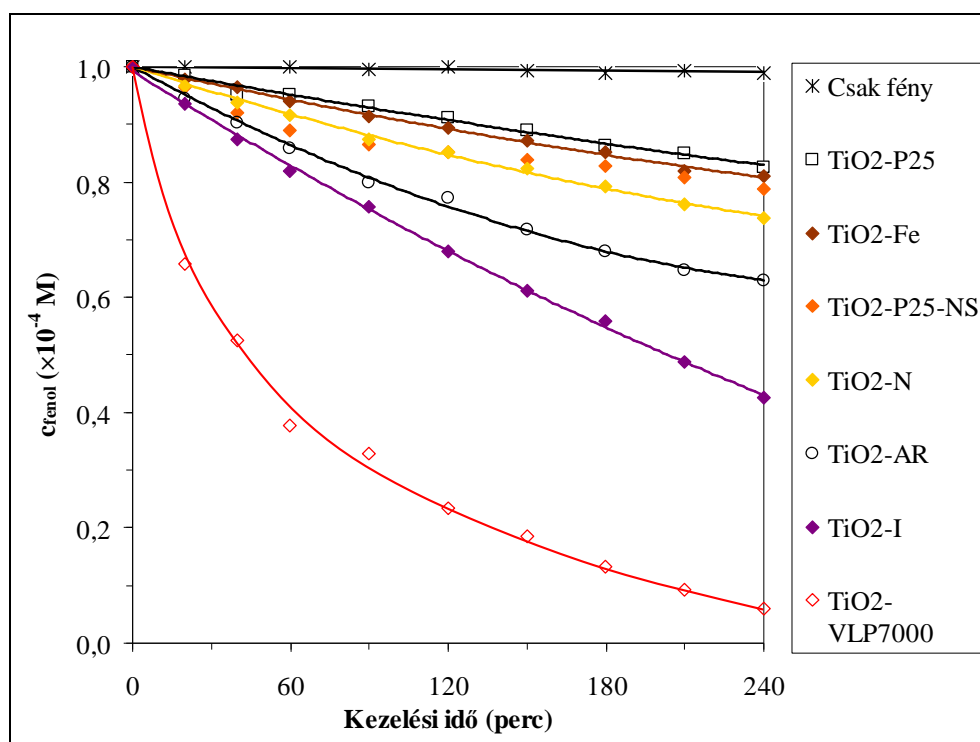
**26. ábra**

*$1 \times 10^{-4}$  M-os fenol oldat fotokatalitikus oxidációja (VIS-fotoreaktor)*

Az ábrán látszik, hogy fotokatalizátor jelenléte nélkül, pusztán a bevilágítás, illetve levegő bevezetés nem eredményez számottevő koncentráció csökkenést 240 perc után sem. Az Aldrich anatáz esetében a kis fajlagos felület, illetve az anatáz kristályfázis következtében, a várhatónak megfelelően, nagyon csekély (mindösszesen 4 %-os) koncentrációcsökkenést mértünk a 240 perces bevilágítás végére. A lila színű  $\text{TiO}_2\text{-P25-Au}$  nanokompozit ugyancsak elhanyagolhatóan csekély aktivitást mutatott. Ez az eredmény jól szemlélteti, hogy a látható fény elnyelése nem jelent feltétlenül látható fénnel való gerjeszthetőséget. Az alap fotokatalizátor esetén mért 17 %-os fenol-koncentráció csökkenéshez képest a nanokompozit jelenlétében mért 5 %-os csökkenés jelentős aktivitás-romlást jelent a látható fény elnyelésének ellenére. Az ezüst tartalmú titán-dioxid/nemesfém nanokompozit ( $\text{TiO}_2\text{-P25-Ag}$ ) aktivitása megegyezik az alapfotokatalizátor aktivitásával, vagyis a  $\text{TiO}_2\text{-P25-Ag}$  fotokatalizátor mályva színe sem eredményezett aktivitás növekedést (látható fénnel való gerjesztés mellett, fenol modellszennyező esetén), de a nemesfém nanorészecskék jelenléte negatívan sem befolyásolta a fotokatalizátor aktivitását (ellentétben az arany nanorészecskék jelenlétével). A várttal ellentétben a nitrogénnel adalékolt kereskedelmi forgalomban kapható  $\text{TiO}_2\text{-TP-S201}$  fotokatalizátor nem mutatott nagyobb aktivitást, mint a nem adalékolt, fehér színű referencia fotokatalizátor ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ), a sárga szín és a nagy fajlagos felület ( $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ellenére sem. Megjegyzendő hogy a szakirodalom alapján a fenol fotokatalitikus oxidációjának sebességét illetően a fotokatalizátorok igen előnyös tulajdonsága a nagy fajlagos felület. *Kim és Choi* publikációjában [209] olvasható, hogy a nagy fajlagos felülettel rendelkező titán-dioxidok, még ha nem is tartalmazzak módosító elemet, akkor is képesek a fenol-típusú vegyületek lebontására látható fénnel való megvilágítás esetén. Az eredményt azzal magyarázzák, hogy a felületen megkötődött fenol-típusú vegyületekből képződő felületi komplexek képesek megváltoztatni a részecskék optikai tulajdonságait.

A **27. ábrán** a  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  fotokatalizátornál nagyobb aktivitással bíró fotokatalizátorokkal végzett kísérletek bomlásgörbéit mutatom be. Négy saját készítésű, adalékolt titán-dioxid ( $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NS}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-N}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-I}$ ) mutatott nagyobb aktivitást, mint a  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ , ugyanakkor érdekes eredmény, hogy az igen kis fajlagos felületű ( $\sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ), nem adalékolt Aldrich rutilnál a saját készítésű titán-dioxidok közül csak a jóddal módosított titán-dioxid mutatott nagyobb aktivitást (a rutil kristályfázis képes elnyelni az alkalmazott fényforrás által kibocsátott 400-410 nm közé eső látható fényt). A kereskedelmi forgalomban kapható, sárga színű (nitrogénnel és kénnel adalékolt), nagy fajlagos felületű ( $297 \text{ m}^2/\text{g}$ )  $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$  fotokatalizátor a vártak megfelelően kiemelkedően nagy aktivitást mutatott (a 240 perces bevilágítás hatására 94%-kal csökkent a fenol koncentrációja). A saját készítésű, ugyancsak

nitrogénnel és kénnel adalékolt fotokatalizátor (TiO<sub>2</sub>-P25-NS) aktivitása jelentősen elmaradt a TiO<sub>2</sub>-VLP7000 fotokatalizátorétól, amiben jelentős szerepe lehet a lényegesen kisebb (55 m<sup>2</sup>/g) fajlagos felületnek.



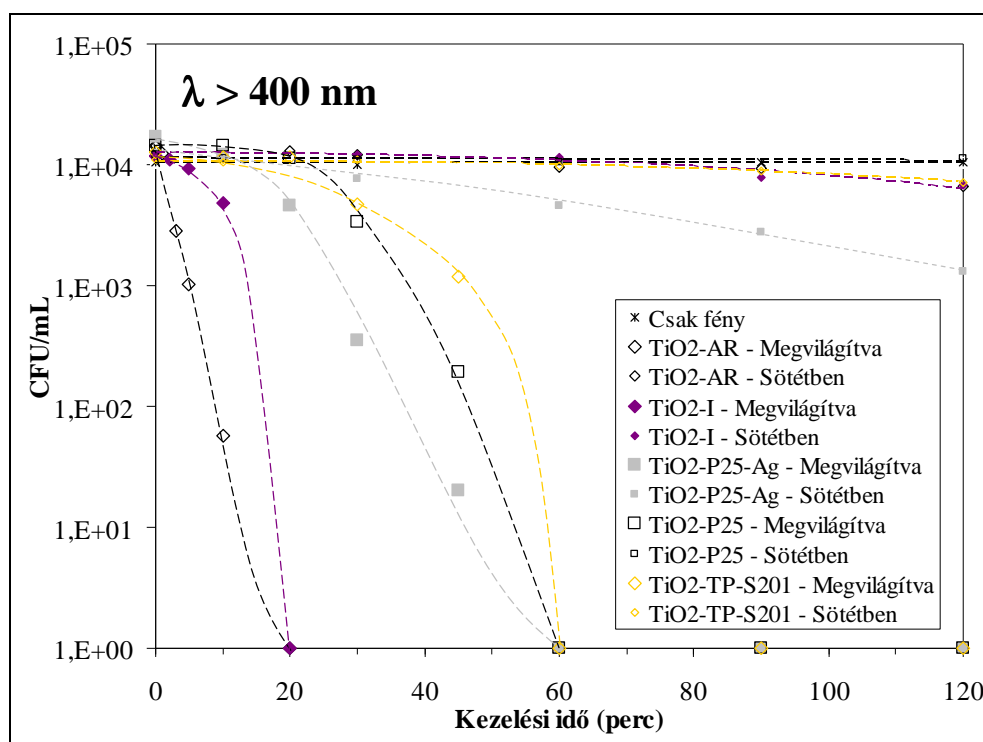
27. ábra

$1 \times 10^{-4}$  M-os fenol oldat fotokatalitikus oxidációja (VIS-fotoreaktor)

### 5.3.2. *E. coli*-val szennyezett vizek fotokatalitikus tisztítása

Akár beltéri öntisztuló/levegőtisztító hatású felületek kialakítására, akár egy vízkezelésben alkalmazott, napenergián alapuló utókezelésben szeretnénk alkalmazni a vizsgált fotokatalizátorokat, célszerű azok aktivitását (látható fénnel való gerjeszthetőségét) egy mikrobiológiai szervezet fotokatalitikus ártalmatlanításával is jellemezni. Ebből adódóan a VIS-fotoreaktorban vizsgáltuk valamennyi fotokatalizátor esetében egy széleskörűen alkalmazott modell-szennyezés, nevezetesen *E. coli* baktérium fotokatalitikus ártalmatlanítását is. A baktériumsejtek mennyiségét egy igen kicsiny értékre ( $10^4$  CFU/mL) állítottuk be (a 4.2.1.2. fejezetben leírtak szerint), annak érdekében, hogy minél kisebb fertőtlenítő hatás is kimutatható legyen. A 120 perces megvilágítások hatására az Aldrich anatáz, a TiO<sub>2</sub>-Fe, a TiO<sub>2</sub>-N, a TiO<sub>2</sub>-P25-Au, a TiO<sub>2</sub>-P25-NS, illetve a TiO<sub>2</sub>-VLP7000 fotokatalizátorok alkalmazása mellett nem volt kimutatható fertőtlenítő hatás. Az eddig fel nem sorolt 5 fotokatalizátorral végzett kísérletek eredményeit szemléltetem a 28. ábrán (valamennyi kísérletet minimum 2-szer

végeztük el, és a kapott pontok átlagát ábrázoltam). A szórásértékeket nem tüntetem fel, mivel egy kémiai témájú munkában igen zavaró lenne az esetenként mért egy nagyságrendes szórás, ami azonban mikrobiológiai kísérletekben igen jó reprodukálhatóságnak számít.



28. ábra

*E. coli* szennyezett vizek fotokatalitikus tisztítása (VIS-fotoreaktor,  $\text{NaNO}_2$ -es fényszűrés)

A  $\text{TiO}_2$ -TP-S201, a  $\text{TiO}_2$ -P25, illetve a  $\text{TiO}_2$ -P25-Ag fotokatalizátorok a kezelt vizeket teljesen sterilizálták (a milliliterenkénti telepkepző sejtszám nullára csökkent) a bevilágítás 60. percére. A három fotokatalizátor fertőtlenítő hatása a vizsgálati módszer bizonytalanságának (szórásának) tekintetbe vételével közel azonosnak tekinthető.

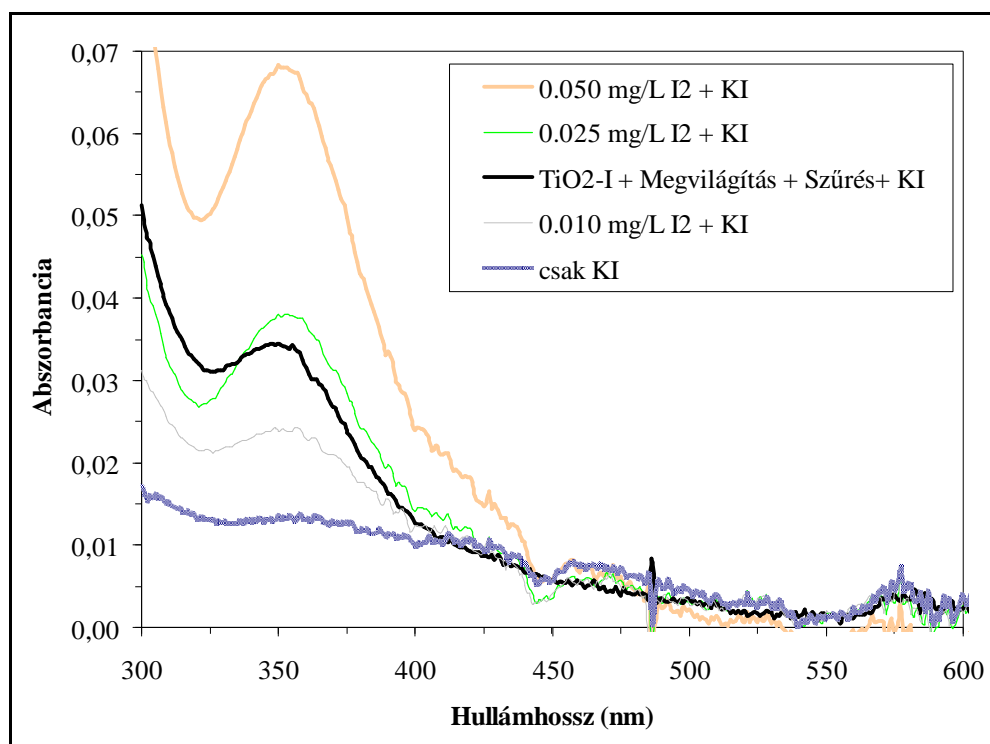
Megfigyelve a görbék lefutását annyi azonban szembetűnő, hogy a  $\text{TiO}_2$ -P25-Ag nanokompozit csekély mértékben ugyan, de hatékonyabban fertőtleníti a kezelt vizet, mint az alapfotokatalizátor ( $\text{TiO}_2$ -P25). Ez a csekély mértékű hatékonyság-növekedés valószínűleg az ezüst nanorészecskékből a vízbe oldódó ezüst-ionok jól ismert [210-216] fertőtlenítő tulajdonságának következménye. Ezt a feltételezést alátámasztja az a tény is, hogy míg a nem módosított  $\text{TiO}_2$ -P25 jelenlétében a sötétben tartott szuszpenzióban nem csökkent a telepkepző sejtszám, addig az ezüstöt is tartalmazó  $\text{TiO}_2$ -P25-Ag nanokompozit esetében 120 perc után közel egy nagyságrenddel csökkent a milliliterenkénti telepkepző sejtszám megvilágítás nélkül is.

Az Aldrich rutil illetve a  $\text{TiO}_2$ -I fotokatalizátorok jelenlétében már 20 perc megvilágítást követően nullára csökkent a milliliterenkénti telepkepző sejtszám (CFU). A két görbe lefutásának alakját megfigyelve megállapítható, hogy a megvilágítás hatására az Aldrich rutil jelenlétében valamelyest hamarabb kezd csökkenni az élő sejtek száma, mint a  $\text{TiO}_2$ -I fotokatalizátor hatására.

Megjegyzendő, hogy a fotokatalizátort, illetve a megfelelő mennyiségben ( $10^4$  CFU/mL) *E. coli* baktériumot tartalmazó szuszpenziókat a fotoreaktorban kevertetve (továbbá buborékolatva), a fényforrások felkapcsolása nélkül nem tapasztaltunk csökkenést az élő sejtek számát illetően (kivételez az alól a már említett  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  nanokompozit esete). Elvégeztünk azonban egy kísérletsorozatot annak vizsgálatára, hogy esetleg nem szabadul-e fel a megvilágítás hatására az alkalmazott fotokatalizátorokból valamilyen, a baktériumsejtekre nézve toxikus anyag, amely esetlegesen a sejtek nem fotokatalitikus folyamatokhoz köthető pusztulásához vezethet. Ezért a vizsgált fotokatalizátorok *E. coli* baktériumot nem tartalmazó szuszpenzióját a fotoreaktorban bevilágítottuk annyi ideig, amennyi idő korábban szükséges volt a teljes fertőtlenítéshez (20-60 perc), majd a fotokatalizátor részecskék eltávolítása (centrifugálás és szűrés) után az így nyert oldatokhoz adagoltunk *E. coli* sejteket,  $10^4$ -re állítva a milliliterenkénti CFU értéket. Az így előállított baktériumszuszenziókat visszahelyeztük a fotoreaktorba, és megvilágítás, kevertetés és buborékolatás mellett vizsgáltuk a szuszpenziókban az élő sejtek számának alakulását. A  $\text{TiO}_2$ -P25, a  $\text{TiO}_2$ -AR, a  $\text{TiO}_2$ -I illetve a  $\text{TiO}_2$ -TP-S201 fotokatalizátorok esetében nem tapasztaltunk csökkenést az élő baktériumsejtek számában. A  $\text{TiO}_2$ -P25-Ag fotokatalizátor esetén mért csökkenés mértéke megközelítőleg azonos volt a fotokatalizátor jelenlétében, sötétben végzett kísérlet során tapasztalt egy nagyságrendes csökkenéssel. Ez az eredmény ugyancsak alátámasztja azon feltételezésünket, hogy a fotokatalizátorból kioldódó ezüst is hozzájárul a kezelt víz fertőtlenítéséhez.

A szakirodalomból jól ismert tény, hogy a gerjesztett fotokatalizátor nanorészecskék jelenlétében a jodid-ionok oxidálásával elemi jód képződhet [217-219]. Mivel az XPS mérések eredményei alapján a  $\text{TiO}_2$ -I fotokatalizátor felületén lévő jód 61%-ka  $\text{I}^\cdot$  formában van jelen, így jogosan feltételezhető, hogy a megvilágított szuszpenzióban ezen fotokatalizátor jelenlétében elemi jód kerülhet az oldatba, aminek közismert fertőtlenítő hatása van [220, 221]. Az előző bekezdésben részletezett kísérlettel ugyan nem volt kimutatható az esetlegesen képződő elemi jód hatására bekövetkező fertőtlenítő hatás, az elvégzett kísérlet során alkalmazott buborékolatás következtében azonban elképzelhető, hogy kihajtottuk az oldatból az esetlegesen képződött, igen illékony elemi jódot. Ezért végeztünk egy további kísérletet, amikor is buborékolatás nélkül világítottuk meg a  $\text{TiO}_2$ -I fotokatalizátort, illetve *E. coli*

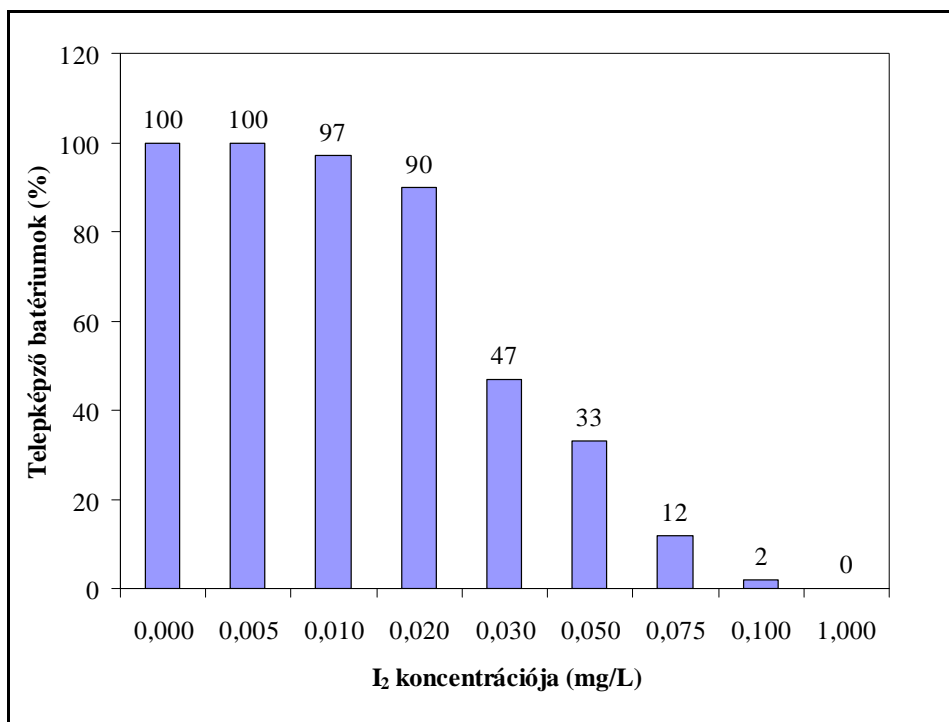
baktériumot tartalmazó szuszpenziót, majd gyors centrifugálás és szűrés (20 nm-es pórusátmérőjű szűrőt alkalmazva) után mértük a leszűrt oldatban az elemi jód koncentrációját. A mérés során a leszűrt oldathoz azonnal kálium-jodidot adagoltunk ( $c=39,4$  mmol/L), ami elemi jód jelenlétében trijodid-ion ( $I_3^-$ ) képződését eredményezi, melynek mennyisége (keményítő hozzáadagolásával) spektrofotometriásan (360 nm-en) meghatározható [222]. Az így meghatározott fényelnyelési spektrumot, illetve elemi jódot ismert koncentrációban tartalmazó kalibráló oldat-sorozat fényelnyelési spektrumát ábrázoltam a **29. ábrán** (a méréshez 10 cm-es küvettát használtunk).



**29. ábra**

*Elemi jód koncentrációjának meghatározása KI adagolásával képzett  $I_3^-$  spektrofotometriás detektálásával*

Az ábra alapján a 20 perc megvilágítás után lecentrifugált, és leszűrt oldatban kb. 0,010-0,025 mg/L elemi jód mutatható ki. A meghatározott, rendkívül kicsiny jód-koncentráció esetleges hatásának vizsgálatára készítettünk egy oldatsorozatot (0,9 m/m% NaCl, illetve 0,005-1,000 mg/L  $I_2$ ), és megvizsgáltuk, hogy az ezen oldatokhoz adagolt *E. coli* baktériumok ( $10^4$  CFU/mL) hány százaléka marad életben (**30. ábra**).



**30. ábra**

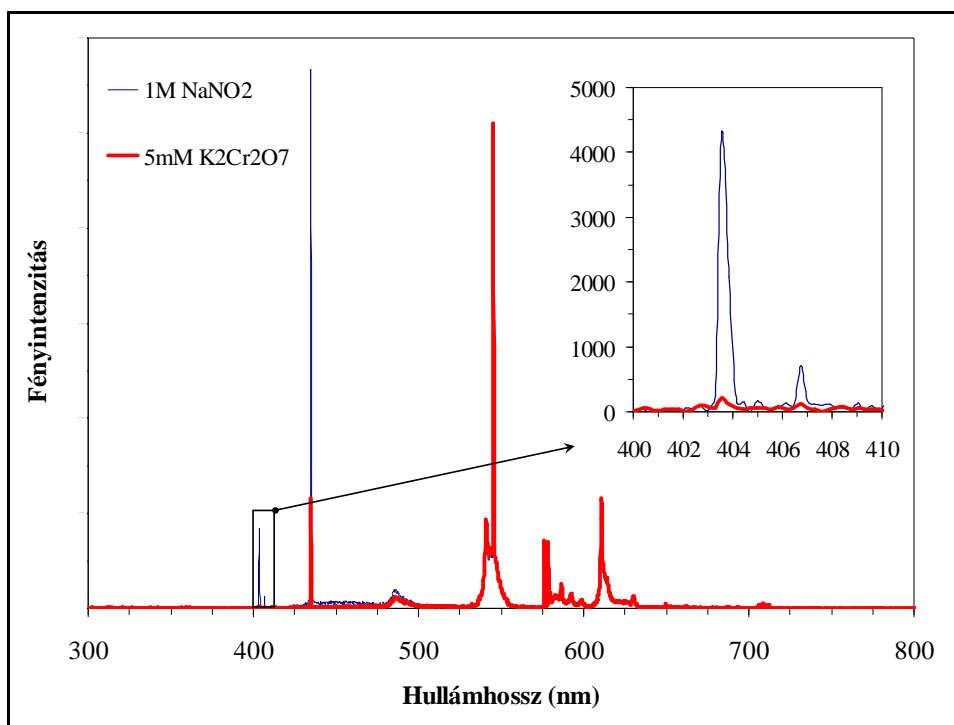
*Különböző koncentrációjú I<sub>2</sub> oldatok (0,9 m/m% NaCl) hatása a baktériumokra (10<sup>4</sup> CFU/mL)*

Az ábrán látható, hogy 0,03 mg/L elemi jódot tartalmazó oldatban a baktériumok 53 %-a pusztult el. Ezen eredmény alapján elképzelhető, hogy a fotokatalitikus kísérlet során a megvilágított TiO<sub>2</sub>-I fotokatalizátorból keletkező elemi jód hozzájárul a fotokatalizátor jelentős fertőtlenítő hatásához. Figyelembe véve, hogy a 0,03 mg/L elemi jódot tartalmazó oldatban a baktériumoknak csak 53 %-a pusztult el, az is kijelenthető, hogy a meghatározott nagy hatékonyság nem tulajdonítható teljes egészében a képződő elemi jódnak, hiszen levegő bevezetése nélkül is kevesebb, mint 0,025 mg/L elemi jód képződött, és a fotokatalitikus kísérletek során alkalmazott levegő bevezetés, valamint az elemi jód illékonysága következtében a kísérletek során valószínűsíthető, hogy ennél kisebb az I<sub>2</sub> koncentrációja.

Mindezen eredmények ismeretében kijelenthető, hogy az Aldrich rutil a leghatékonyabb fotokatalizátor *E. coli* baktériumok inaktiválásának tekintetében (látható fénnel történő megvilágítás esetében). Ezért demonstrációs jelleggel ezen fotokatalizátorral elvégeztük *E. coli* baktériumot egy nagyságrenddel nagyobb mennyiségben tartalmazó víz (10<sup>5</sup> CFU/ mL) fotokatalitikus tisztítását is. Ebben az esetben 30 perc volt szükséges a teljes fertőtlenítéshez.

Az *E. coli* baktériummal végzett fotokatalitikus kísérleteket az 5 fertőtlenítő hatást mutató fotokatalizátorral elvégeztük egy másik fényszűrő oldat alkalmazása mellett is. 5mM-os K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oldatot keringtetve a termosztáló köpenyben a 420 nm alatti fényintenzitást 4 %-ra csökkentettük a NaNO<sub>2</sub>-es fényszűréshez viszonyítva (**31. ábra**).

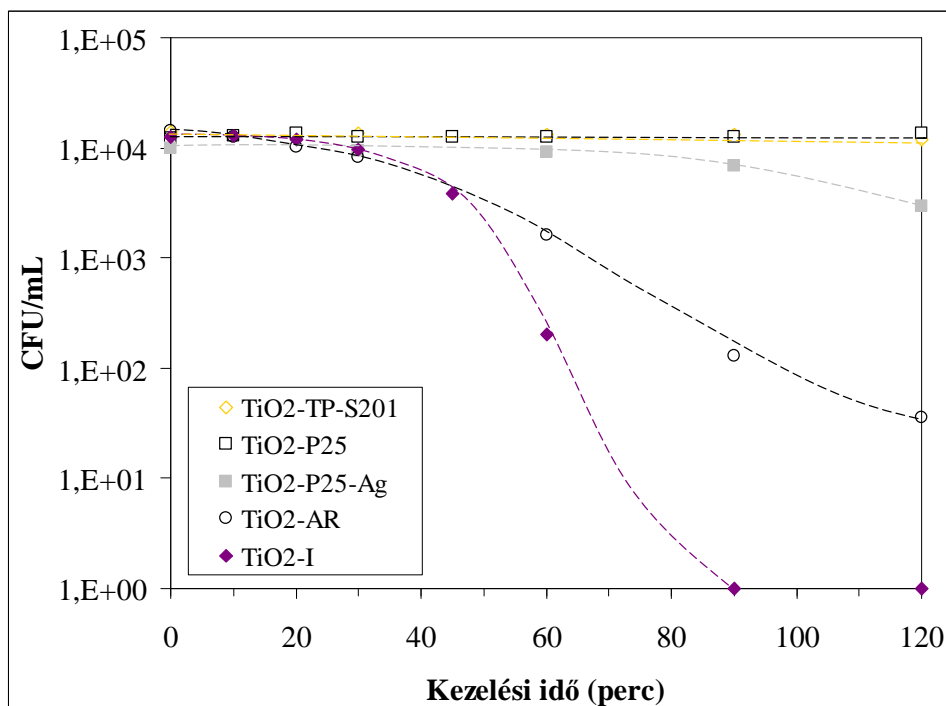




**31. ábra**

*A VIS-fotoreaktorban használt megvilágítások emissziós spektruma 1 M-os NaNO<sub>2</sub> oldatot, illetve 5 mM-os K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oldatot alkalmazva fényszűrőként a reaktor hűtőköpenyében*

Az ilyen megvilágítási körülmények között elvégzett fotokatalitikus kísérletek eredményeit szemlélteti a **32. ábra**.



**32. ábra**

*E. coli szennyezett vizek fotokatalitikus tisztítása (VIS-fotoreaktor, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-os fényszűrés)*

Megállapítható hogy ezen megvilágítás esetén a TiO<sub>2</sub>-P25, illetve a TiO<sub>2</sub>-TP-S201 fotokatalizátorok alkalmazásakor nem csökkent a CFU érték a 120 perces megvilágítás során. A TiO<sub>2</sub>-P25-Ag fotokatalizátor esetében, pedig közel azonos volt a fertőtlenítő hatás, mint sötétben (az oldatba jutó, fertőtlenítő hatású Ag<sup>+</sup> ionok következtében). Az Aldrich rutil, illetve a TiO<sub>2</sub>-I fotokatalizátorok még ezen megvilágítás esetében is jelentős fertőtlenítő hatást mutattak.

Kijelenthető hogy a 400-420 nm közötti fényintenzitás visszaszorításával 3 fotokatalizátor (mely a korábbi megvilágítás esetén 1 óra alatt fertőtlenítette a kezelt vizet) elveszítette fertőtlenítő hatását, illetve a másik két fotokatalizátor (melyek a korábbi megvilágítás esetén 20 perc alatt fertőtlenítették a kezelt vizet) hatékonysága is jelentősen csökkent. Ezen kísérleti eredményekkel arra szeretném felhívni a figyelmet, hogy öntisztuló/levegőtisztító hatású beltéri falfelületek kialakítása során a hatékonyság szempontjából kritikus kérdés az alkalmazott megvilágítás 400-420 nm közötti fényintenzitása.

### 5.3.3. A fotokatalizátorokkal elért eredmények összefoglalása

A fenol fotokatalitikus oxidációjának vizsgálatok kapott bomlási görbék meredekségéből meghatározott kezdeti bomlásebességeket, illetve a kezelt vizek fertőtlenítéséhez szükséges időket mutatom be a **2. táblázat**ban a már korábban is bemutatott kristályfázis-megoszlásokkal, illetve fajlagos felület értékekkel. A táblázatban fentről lefelé csökken a fenol kezdeti bomlásebessége.

Fotokatalizátor	Anatáz (m/m%)	Rutil (m/m%)	fajlagos felület (m <sup>2</sup> /g)	r <sub>0, fenol</sub> (×10 <sup>-8</sup> M/s)	t <sub>Fertőtlenítés</sub> (perc)
TiO <sub>2</sub> -VLP7000	100	-	296	29,9	-
TiO <sub>2</sub> -I	98	2	80	5,0	20
TiO <sub>2</sub> -AR	4	96	< 3	4,2	20
TiO <sub>2</sub> -P25-NS	94	6	55	3,7	-
TiO <sub>2</sub> -N	95	-	139	2,4	-
TiO <sub>2</sub> -Fe	29	71	28	1,7	-
TiO <sub>2</sub> -TP-S201	100	-	80	1,5	60
TiO <sub>2</sub> -P25	90	10	49	1,4	60
TiO <sub>2</sub> -P25-Ag	90	10	51	1,3	60
TiO <sub>2</sub> -P25-Au	90	10	51	0,4	-
TiO <sub>2</sub> -AA	100	-	< 10	0,4	-

2. táblázat

*Kristályfázis-megoszlás; fajlagos felület; fotokatalitikus aktivitás*

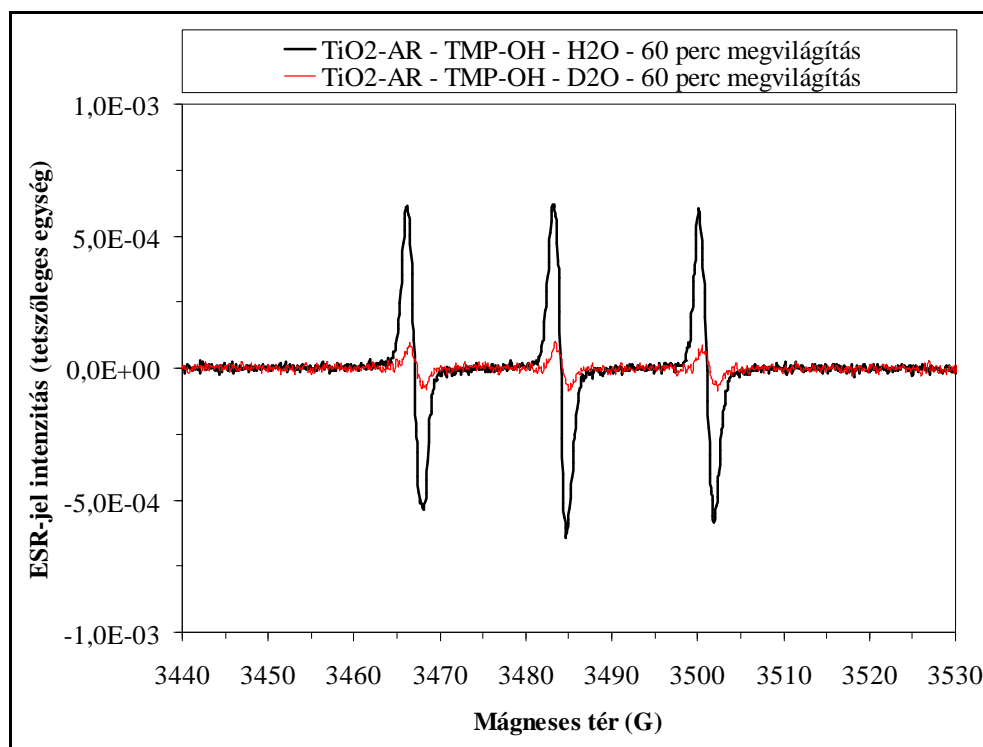
Látható, hogy a legnagyobb fajlagos felülettel bíró, nitrogénnel és kénnel adalékolt (ezáltal a látható fényt hatékonyan elnyelő)  $\text{TiO}_2$ -VLP7000 fotokatalizátornak kiemelkedően nagy aktivitása van fenol modellszennyező fotokatalitikus bontásakor, ugyanakkor nincs fertőtlenítő tulajdonsága. A  $\text{TiO}_2$ -I fotokatalizátor fenol és *E. coli* szennyezők ártalmatlanítására is nagy hatékonysággal alkalmazható, azonban a korábban részletezett kísérletek eredményei alapján hatékonyságát nem tisztán fotokatalitikus folyamatok eredményezik. A  $\text{TiO}_2$ -AR fotokatalizátor nem adalékolt, rutil fázisú titán-dioxid, rendkívül kis fajlagos felülettel, mely fenol fotokatalitikus oxidációjára és *E. coli* baktérium inaktiválására egyaránt eredményesen alkalmazható. A sorban a következő három fotokatalizátor ( $\text{TiO}_2$ -P25-NS,  $\text{TiO}_2$ -N,  $\text{TiO}_2$ -Fe) fenol fotokatalitikus bontásakor nagyobb hatékonyságot mutatott, mint az általánosan elfogadott referencia titán-dioxid ( $\text{TiO}_2$ -P25), de nem mutattak fertőtlenítő hatást. A következő három fotokatalizátor ( $\text{TiO}_2$ -TPS201,  $\text{TiO}_2$ -P25,  $\text{TiO}_2$ -P25-Ag) pedig bár 1 óra alatt fertőtlenítette a kezelt vizet, de viszonylag kis hatékonysággal bontják a fenolt (összehasonlítva az előző fotokatalizátorokkal). A sort az aranyat is tartalmazó nemesfém/ $\text{TiO}_2$  nanokompozit ( $\text{TiO}_2$ -P25-Au), illetve az Aldrich anatáz ( $\text{TiO}_2$ -AA) zárják, melyek elhanyagolhatóan kis aktivitást mutattak látható fénnel való megvilágítás mellett. A táblázatban szereplő adatokat összevetve nem állapítható meg összefüggés a fotokatalitikus aktivitás és a kristályfázis-eloszlás vagy a fajlagos felület között. Megállapítható azonban, hogy azon fotokatalizátorok, melyek kiemelkedő hatékonyságot mutatnak *E. coli* baktérium inaktiválásában, azok a fenolt is nagy hatékonysággal bontják, ugyanakkor a „nagy fenolbontó képesség” nem feltétlenül jelent „fertőtlenítő hatást” is. A felvázolt érdekes eredmények azt sejtetik, hogy a fenol fotokatalitikus oxidációja esetleg más reakcióúton is megvalósulhat, mint a baktériumok inaktiválása. Ezért szükségszerűnek éreztük annak vizsgálatát, hogy az egyes megvilágított fotokatalizátorokon milyen gyökféleségek keletkezése vezethet a baktériumok pusztulásához, így elektron spin rezonancia (ESR) méréseket végeztünk néhány kiválasztott fotokatalizátorral.

## 5.4. Elektron spin rezonancia (ESR) mérések

A svájci „École Polytechnique Fédérale de Lausanne – EPFL” kutatóintézetben eltöltött 10 nap alatt a disszertációmban bemutatott fotokatalizátorok közül 5-öt volt alkalmam vizsgálni. A  $\text{TiO}_2$ -VLP7000 illetve a  $\text{TiO}_2$ -N fotokatalizátorok nagy fenolbontó képességgel rendelkeznek, de nincs fertőtlenítő hatásuk. A  $\text{TiO}_2$ -I, illetve a  $\text{TiO}_2$ -AR fotokatalizátorok mindkét modellszennyező (fenol, illetve *E. coli*) ártalmatlanítására hatékonyan alkalmazhatóak. Az általános referencia titán-dioxid (Aeroxide P25), pedig bár mindkét modellszennyező ellen bevethető, de relatíve kicsi a hatékonysága. Az ESR mérések kísérleti körülményeit az 4.2.3. fejezetben bemutatattam.

### 5.4.1. Aldrich rutil ( $\text{TiO}_2$ -AR)

A TMP-OH gyökfogó jelenlétében megvilágított (VIS-fotoreaktorban)  $\text{TiO}_2$ -AR szuszpenzióban nagy mennyiségben képződött TEMPOL, amit jól szemléltet a **33. ábrán** látható intenzív ESR jel. A TEMPOL a TMP-OH gyökfogóból keletkezhet egyrészt szingulett oxigén ( $^1\text{O}_2$ ) hatására, de keletkezhet hidroxil-gyökkel való reakció során is [223].



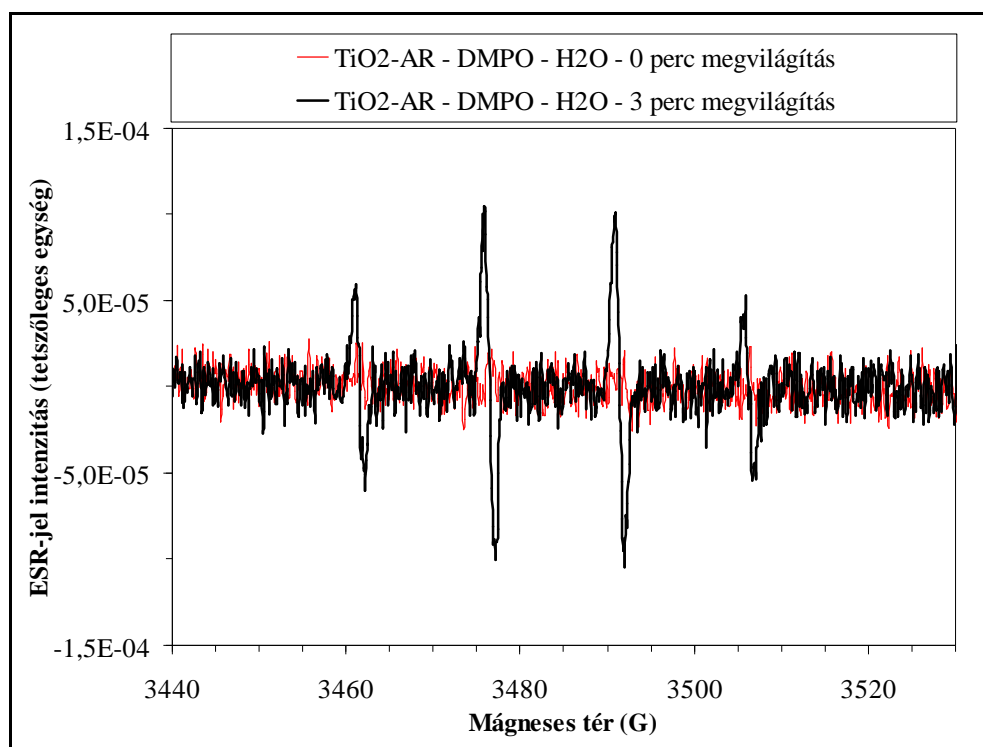
**33. ábra**

*ESR mérések eredménye – Látható fénnel megvilágított (VIS-fotoreaktor)  $\text{TiO}_2$ -AR szuszpenziók ( $\text{H}_2\text{O}$  illetve  $\text{D}_2\text{O}$ ) –  $c_{\text{TMP-OH}} = 10 \text{ mM}$*

A **33. ábrán** az is látszik, hogy az ESR jel kissé torzult. A 3484 G értéknél lévő jel kissé intenzívebb, mint a 3467 illetve a 3501 G értéknél lévő jelek. Ez a torzulás egy másik nitroxid gyök (TEMPONE) jelenlétére utal, mely vegyület a TEMPOL és az OH• reakciója során keletkezik [224]. Vagyis az ESR jel torzulása azt sejteti, hogy OH• képződik a megvilágított szuszpenzióban.

A nehézvízben (D<sub>2</sub>O) elvégzett kísérlet során keletkezett TEMPOL ESR jelének (**33. ábra**) intenzitása 7,3-szer kisebb, mint a H<sub>2</sub>O-ban végzett kísérlet során mért ESR jel intenzitása. Mivel jól ismert tény, hogy a D<sub>2</sub>O visszaszorítja az OD• keletkezését a TiO<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>O felületen [225, 226], így a nagymértékű jelcsökkenésből arra következtethetünk, hogy az ESR jelet adó TEMPOL nagyrészt (vagy akár teljes mértékben) a TMP-OH gyökfogónak a OH• -kel való reakciója során keletkezik.

A DMPO-t tartalmazó szuszpenzió megvilágítása (ugyancsak VIS-fotoreaktor) során vett mintákban igen intenzív DMPO-OH• jelet mértünk (**34. ábra**), ami ugyancsak alátámasztja, hogy OH• képződik az Aldrich rutil fotokatalizátor látható fénnel való megvilágításakor.



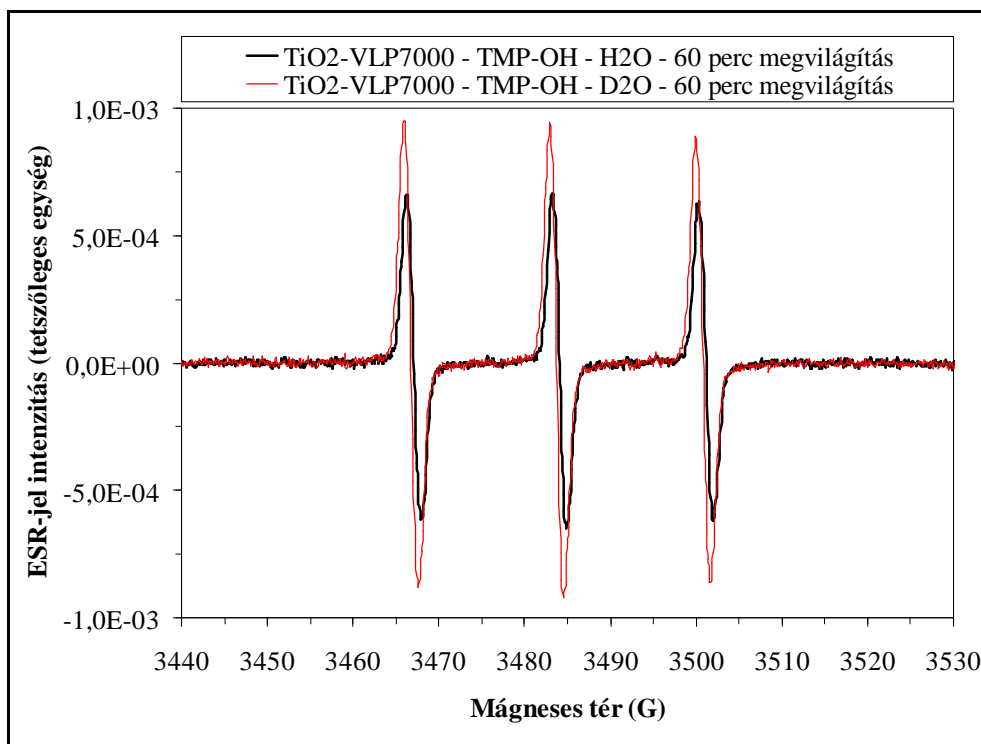
**34. ábra**

*ESR mérések eredménye – Látható fénnel megvilágított (VIS-fotoreaktor) TiO<sub>2</sub>-AR szuszpenziók (H<sub>2</sub>O) –  $c_{DMPO} = 50 \text{ mM}$*

Mindezen kísérleti eredmények egybehangzóan azt jelzik, hogy a  $\text{TiO}_2\text{-AR}$  fotokatalizátor nagy aktivitása a nagymennyiségben képződő  $\text{OH}\cdot$  következménye. Megjegyzendő azonban, hogy nem zárható ki csekély mennyiségű szingulett oxigén képződése, a *Nosaka és munkatársai* [227] által leírt klasszikus mechanizmuson keresztül. Bár  $\text{O}_2^{\cdot-}$  jelenlétét nem sikerült kimutatni, mivel a DMPO gyökfogó jelenlétében nem mértünk a  $\text{DMPO-OOH}\cdot$  -ra jellemző ESR jelet, az azonban elképzelhető, hogy a vegyértéksávba került elektront felvevő molekuláris oxigénből képződő  $\text{O}_2^{\cdot-}$  azonnal reakcióba lép a fotokatalizátor felületén adszorbeált vízzel, és a DMPO gyökfogó már csak az így keletkező hidroxil-gyökkel tud reakcióba lépni. Vagyis az elvégzett kísérletek eredményei alapján nem eldönthető, hogy a nagy mennyiségben képződő hidroxil-gyök a gerjesztett fotokatalizátor elektron vagy lyuk oldalán keletkezik-e.

#### 5.4.2. $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$

A TMP-OH gyökfogót is tartalmazó (látható fénnel megvilágított)  $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$  szuszpenzióban a  $\text{TiO}_2\text{-AR}$  minta esetén mért jelnél 10%-kal intenzívebb TEMPOL jelet mértünk (35. ábra).

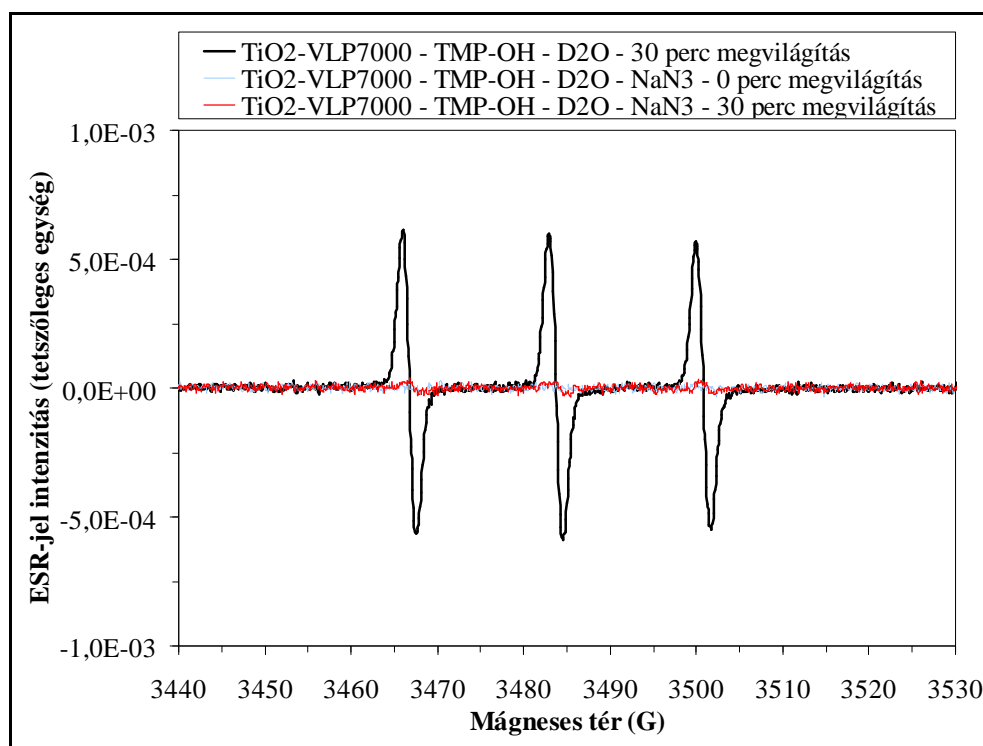


35. ábra

*ESR mérések eredménye – Látható fénnel megvilágított (VIS-fotoreaktor)  $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$  szuszpenziók ( $\text{H}_2\text{O}$  illetve  $\text{D}_2\text{O}$ ) –  $c_{\text{TMP-OH}} = 10 \text{ mM}$*

A  $D_2O$ -ben végzett kísérlet során ezen fotokatalizátor esetében azonban nem intenzitás csökkenést tapasztaltunk, hanem egy 1,4-szeres intenzitás növekedést (a  $H_2O$ -ben végzett kísérlethez viszonyítva), ami arra utal, hogy ezen fotokatalizátor esetében szingulett oxigén ( $^1O_2$ ) képződése miatt keletkezik az ESR aktív TEMPOL.

A szingulett oxigén képződésének alátámasztására elvégeztünk egy további kísérletet, melynek során a nehézvízbe adagolt TMP-OH gyökfogó mellé egy a szingulett oxigént befogó vegyületet ( $NaN_3$ ) adagoltunk 100 mM koncentrációban. Ebben az esetben a TEMPOL jel csaknem teljesen megszűnt (**36. ábra**).



**36. ábra**

*ESR mérések eredménye – Látható fénnel megvilágított (VIS-fotoreaktor)  $TiO_2$ -VLP7000 szuszpenziók ( $D_2O$ ) –  $c_{TMP-OH} = 10\text{ mM}$*

Mind a  $D_2O$ -ben végzett kísérlet során tapasztalt intenzitás növekedés, mind a  $NaN_3$  jelenlétében tapasztalt intenzitás csökkenés arra utal, hogy  $^1O_2$  képződik ezen fotokatalizátor megvilágítása során. Meg kell jegyeznem azonban, hogy mindezen eredmények nem zárják ki a lehetőségét annak, hogy a gyökfogó a kiemelkedően nagy fajlagos felülettel ( $296\text{ m}^2/\text{g}$ ) bíró fotokatalizátor felületén közvetlenül a lyukkal való reakcióban is oxidálódhat, ahogy arról *Nosaka és munkatársai* [228] írnak egy másik fotokatalizátor esetében egy 2006-os publikációjukban.

A DMPO jelenlétében végzett kísérlet során vett mintákban nem sikerült kimutatni sem DMPO-OH•, sem DMPO-OOH• jelet, ami alátámasztja, hogy nem képződik OH• ezen fotokatalizátor megvilágítása során.

#### 5.4.3. TiO<sub>2</sub>-P25

A TMP-OH gyökfogó alkalmazásakor a megvilágított szuszpenzióból vett mintára mért TEMPOL jel intenzitása 30%-ka volt a TiO<sub>2</sub>-AR fotokatalizátor esetén mért jel intenzitásának. Ez a jel (hasonlóan a TiO<sub>2</sub>-AR fotokatalizátornál tapasztaltakhoz) erősen csökkent (csaknem teljesen megszűnt), amennyiben D<sub>2</sub>O-ben végeztük a kísérletet, ami arra utal, hogy OH• eredményezi az ESR aktív TEMPOL képződését (nem <sup>1</sup>O<sub>2</sub>). A DMPO gyökfogóval végzett kísérletek ezen fotokatalizátor esetében is igazolták az OH• képződését, mely azonban a jelek intenzitása alapján lényegesen kisebb mennyiségben keletkezik, mint a TiO<sub>2</sub>-AR fotokatalizátor esetében.

#### 5.4.4. TiO<sub>2</sub>-I

A jóddal módosított titán-dioxid alapú fotokatalizátor esetében ugyancsak kimutatható volt a TMP-OH gyökfogóból keletkező TEMPOL, a jel intenzitása azonban mindösszesen 50%-a volt a TiO<sub>2</sub>-P25 fotokatalizátorral végzett kísérlet során mért jel intenzitásának. A D<sub>2</sub>O alkalmazásával illetve a DMPO gyökfogóval végzett kísérletek eredményei ezen fotokatalizátornál is OH• képződését igazolták (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>, illetve O<sub>2</sub><sup>•-</sup> nem keletkezett).

#### 5.4.5. TiO<sub>2</sub>-N

Ezen fotokatalizátor megvilágítása során sem TMP-OH, sem DMPO gyökfogó alkalmazásakor nem képződött mérhető mennyiségű ESR aktív vegyület.

#### 5.4.6. Az ESR mérések eredményeinek összegzése

A fenol valamint az *E. coli* modellszennyezőkkel végzett fotokatalitikus víztisztítási kísérletek eredményeit, illetve az ESR mérések eredményeit foglalja össze a **3. táblázat**.



Fotokatalizátor	$r_{0,\text{fenol}}$ ( $\times 10^{-8}$ M/s)	$t_{\text{Fertőtlenítés}}$ (perc)	ESR Mérések		
			TMP-OH gyökfogóval	DMPO gyökfogóval	DMPO gyökfogóval
			$^1\text{O}_2$	$\text{O}_2^{\bullet-}$	$\text{OH}^\bullet$
TiO <sub>2</sub> -VLP7000	29,9	-	Sok keletkezik	-	-
TiO <sub>2</sub> -I	5,0	20	-	-	Keletkezik
TiO <sub>2</sub> -AR	4,2	20	-	-	Sok keletkezik
TiO <sub>2</sub> -P25-NS	3,7	-	Nincs adat		
TiO <sub>2</sub> -N	2,4	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -Fe	1,7	-	Nincs adat		
TiO <sub>2</sub> -TP-S201	1,5	60	Nincs adat		
TiO <sub>2</sub> -P25	1,4	60	-	-	Keletkezik
TiO <sub>2</sub> -P25-Ag	1,3	60	Nincs adat		
TiO <sub>2</sub> -P25-Au	0,4	-	Nincs adat		
TiO <sub>2</sub> -AA	0,4	-	Nincs adat		

3. táblázat

*Fenol és E. coli fotokatalitikus ártalmatlanításának hatékonysága, és ESR mérések eredményei*

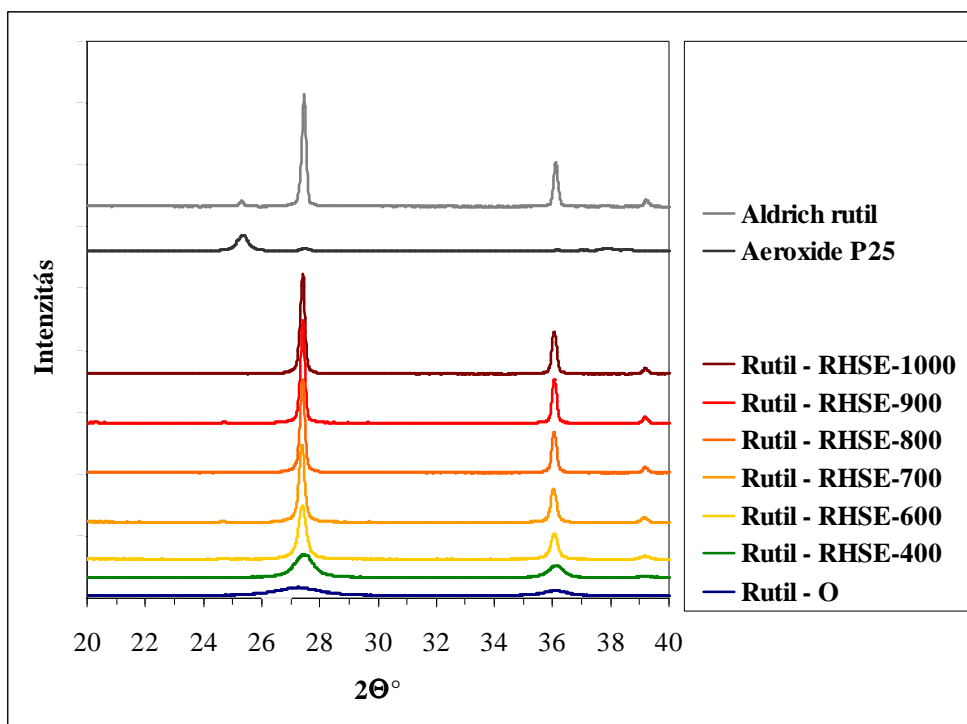
A táblázat adatai alapján azon fotokatalizátorok mutatnak fertőtlenítő hatást, melyek látható fénnel történő megvilágítás hatására termelnek hidroxil-gyököt, míg azok a fotokatalizátorok melyeken nem képződik  $\text{OH}^\bullet$ , fertőtlenítő hatással sem rendelkeznek. Ez a következtetés összhangban van számos kutató véleményével, akik a  $\text{OH}^\bullet$  fotokatalitikus fertőtlenítési folyamatokban való kiemelkedő fontosságáról számolnak be [42, 100, 110, 115, 118, 121, 122, 165]. Jelen eredmények igazolják az  $\text{OH}^\bullet$  fontosságát látható fénnel történő gerjesztés esetén is. A TiO<sub>2</sub>-AR fotokatalizátoron mértük a legnagyobb  $\text{OH}^\bullet$  fejlődést, és ez párhuzamba állítható kiemelkedő fertőtlenítő hatásával. A jóddal módosított TiO<sub>2</sub> hasonlóan jó fertőtlenítő hatása valószínűleg az elemi jód-, illetve a  $\text{OH}^\bullet$  képződés együttes eredménye. A TiO<sub>2</sub>-VLP7000 fotokatalizátor nem mutatott fertőtlenítő hatást, ami megmagyarázható az  $\text{OH}^\bullet$  képződés hiányával. Rendkívül kiemelkedő „fenolbontó-képessége” a látható fény elnyelésén túl nagy fajlagos felületével magyarázható. Megjegyzendő továbbá, hogy az ESR mérések során jelentős szingulett oxigén képződést mértünk ezen a fotokatalizátoron. A fertőtlenítő hatással nem rendelkező nitrogénnel módosított titán-dioxid (TiO<sub>2</sub>-N) esetében nem képződött kimutatható mennyiségben sem  $\text{OH}^\bullet$ , sem  $^1\text{O}_2$ , sem  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . A viszonylag nagy „fenolbontó képessége” nagy fajlagos felületével magyarázható, mely lehetővé teszi, hogy jelentős szerephez jusson a fenol „lyukkal” való közvetlen oxidációja. Az Aeroxide P25 fotokatalizátort viszonylag alacsony  $\text{OH}^\bullet$  képződés, és ennek megfelelően viszonylag alacsony fertőtlenítőhatás, és „fenolbontó képesség” jellemzi látható fénnel való gerjesztéskor.

## **5.5. Rutil fázisú titán-dioxidok jellemzése**

Az eddigi eredményeket figyelembe véve elmondható, hogy fenol fotokatalitikus oxidációjában a  $\text{TiO}_2$ -VLP7000,  $\text{TiO}_2$ -I, valamint a nem adalékolt Aldrich rutil mutattak jelentős aktivitást. A fertőtlenítő hatás tekintetében pedig az Aldrich rutil, és a  $\text{TiO}_2$ -I fotokatalizátorok mutatták a legnagyobb hatékonyságot. Megjegyzendő azonban, hogy a jóddal módosított  $\text{TiO}_2$  esetében a bevilágítás hatására képződő elemi jód is hozzájárulhatott ezen fotokatalizátor nagy hatékonyságához. Az Aldrich rutil, bár fenolbontásban nem járt az élen (a vizsgált fotokatalizátorok közül a 3. a sorban), de *E. coli* inaktiválásban a legnagyobb fotokatalitikus aktivitást mutatta. Vagyis ez az egyetlen fotokatalizátor (az általunk vizsgáltak közül), mely tisztán fotokatalitikus úton mindkét modellszennyező ártalmatlanítására nagy hatékonysággal alkalmazható. A szakirodalomban alig található olyan publikáció, melyben tiszta (nem módosított) rutil fázisú titán-dioxid fertőtlenítő hatását vizsgálták. *Caratto és munkatársai* [229] 2013-ban számoltak be azon kutatásaikról, melyekben saját készítésű rutil fázisú titán-dioxid fertőtlenítő hatását vizsgálták, és azt tapasztalták, hogy a rutil kristályfázis csekély mértékben ugyan, de hatékonyabb baktériumok inaktiválásában, mint az anatáz fázis. Az Aldrich rutil  $\text{TiO}_2$  egyik tulajdonsága, hogy primer részecskemérete igen nagy ( $\sim 315$  nm), ebből kifolyólag fajlagos felülete jelentősen kisebb ( $\sim 3$  m<sup>2</sup>/g), mint a napjainkban kifejlesztett fotokatalizátorok túlnyomó többségére jellemző fajlagos felület (20-300 m<sup>2</sup>/g). Figyelembe véve az Aldrich rutil kiemelkedő hatékonyságát, célszerűnek látszott, hogy részletesen vizsgáljuk a rutil fázisú titán-dioxid aktivitásának részecskeméret szerinti függését. Ezen vizsgálatainkhoz a szintézismódszerek leírásánál részletezett módon sikerült előállítanunk rendkívül kis primer részecskeméretű (5,2 nm), ezáltal igen nagy fajlagos felületű (197 m<sup>2</sup>/g), nem adalékolt, rutil fázisú titán-dioxidot (Rutil-O). Majd ezen fotokatalizátort különböző hőmérsékleteken (400-1000°C) kalcináltuk azzal a céllal, hogy különböző primer részecskeméretű rutilokat (Rutil-RHSE-400-1000) is előállítsunk.

### **5.5.1. Anyagszerkezeti jellemzés**

Az így előállított fotokatalizátorok röntgendiffraktogramjairól (**37. ábra**) leolvasható, hogy a saját készítésű fotokatalizátorok mindegyike csaknem kizárólag rutil kristályfázist tartalmaz (egy-egy mintánál elhanyagolhatóan csekély anatáz csúcs látható). Az ábrán az is jól látható, hogy a kalcinálási hőmérséklet emelkedésével, az intenzitás maximuma nőtt, míg a félértékszélesség csökkent, ami jelzi a részecskeméret növekedését a hőmérséklet emelésével.



37. ábra

*A rutil fázisú TiO<sub>2</sub>-ok röntgendiffraktogramjai*

A Scherrer-egyenlettel meghatározott primer részecskeméreteket a **4. táblázat**ban foglaltam össze (100 nm fölött TEM képekből határoztuk meg a részecskeméretet). Az alapfotokatalizátor (Rutil-O) a vártnak megfelelően 5 nm körüli részecskemérettel rendelkezik, illetve a számítások és a TEM felvételek is alátámasztották, hogy a kalcinálási hőmérséklet emelésével sikerült növekvő részecskeméretű, rutil fázisú TiO<sub>2</sub>-okat előállítanunk.

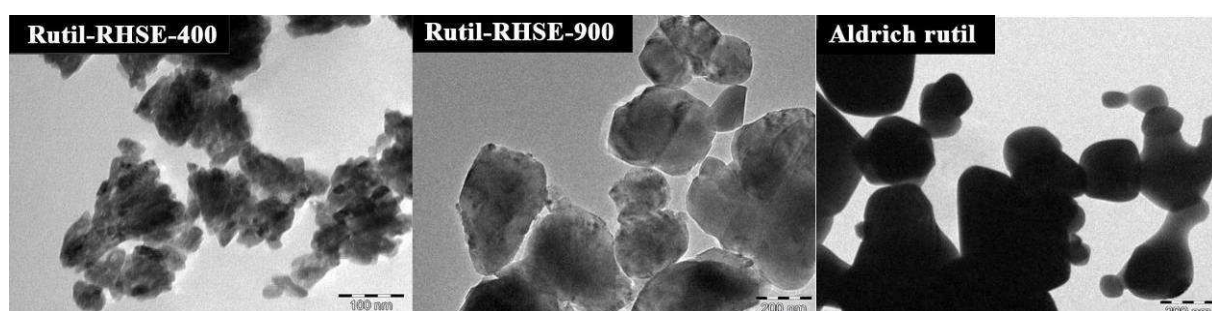
	Fázisösszetétel				Fajlagos felület m <sup>2</sup> /g
	Anatáz		Rutil		
	Tartalom (m/m%)	Részecske méret (nm)	Tartalom (m/m%)	Részecske méret (nm)	
Rutil - O	-	-	100	5,2	197
Rutil - RHSE-400	-	-	100	12,9	62
Rutil - RHSE-600	<1	-	>99	39,1	34
Rutil - RHSE-700	<1	-	>99	69,3	12
Rutil - RHSE-800	<1	-	>99	135 <sup>TEM</sup>	7
Rutil - RHSE-900	<1	-	>99	245 <sup>TEM</sup>	3
Rutil - RHSE-1000	<1	-	>99	290 <sup>TEM</sup>	1
Aldrich rutil	4	315 <sup>TEM</sup>	96	315 <sup>TEM</sup>	3
Aeroxide P25	90	25,4	10	40,0	49

4. táblázat

*A vizsgált fotokatalizátorok fázismegoszlása, részecskemérete és fajlagos felülete*

A 600-1000 °C-os hőkezelés már teljesen (>99%) kristályosodott titán-dioxidokat eredményezett (ezen fotokatalizátorok diffraktogramjain a rutil csúcsokhoz tartozó területjelek közel azonosak voltak). Mivel az előállított fotokatalizátorok mindegyike kizárólag rutil kristályfázist tartalmaz, ebből adódóan a csúcsok területjele arányos a kristályos fázis koncentrációjával. Így az alapfotokatalizátor (Rutil-O) ~80%, míg a 400 °C-on hőkezelt minta ~91% kristályos titán-dioxidot tartalmaz (az amorf titán-oxid-hidroxid mennyisége mindösszesen ~20%, illetve ~9%). Az Aldrich rutil 96%-ban rutilt, 4%-ban anatázt tartalmaz, melyek átlagos részecskemérete ~ 315 nm.

Az előállított titán-dioxidok részecskéinek morfológiai vizsgálatához TEM képeket készítettünk (38. ábra).



**38. ábra**

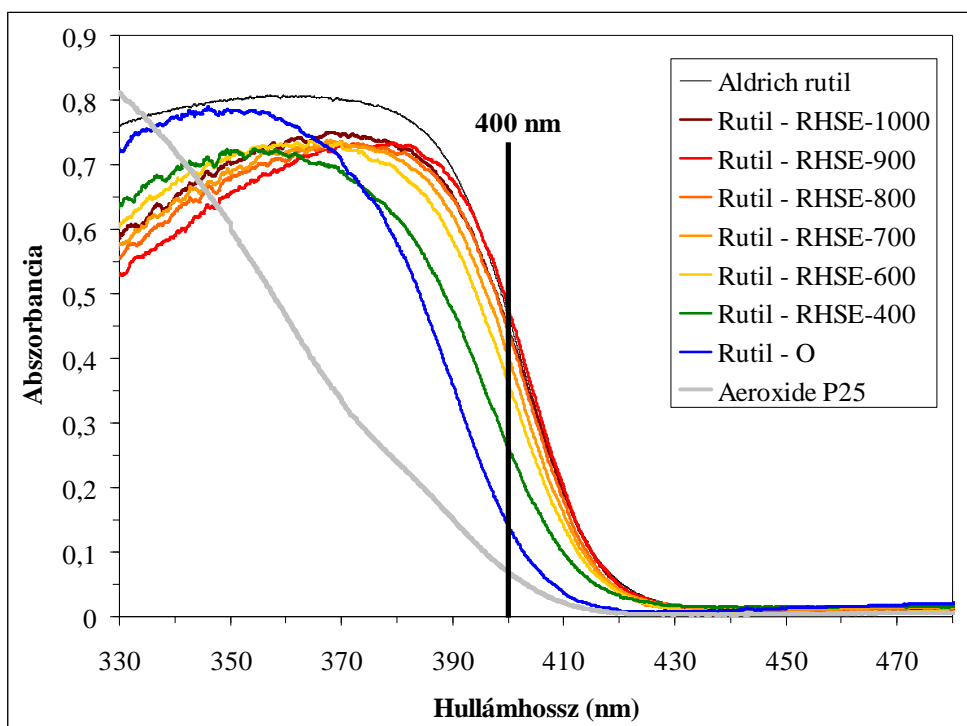
*Rutil kristályfázisú titán-dioxidok transzmissziós elektronmikroszkópos képei*

A TEM képekből megállapítható, hogy az előállított fotokatalizátorok gömbölyded, lekerekített, alakatlan részecskéket tartalmaznak, és a méreteloszlás polidiszperz (az Aldrich rutil illetve a Rutil-RHSE-900 fotokatalizátorok esetében 100 nm alatti és 400 nm feletti részecskék is láthatóak). Az Aldrich rutil és a saját készítésű Rutil-RHSE-900 katalizátor képeit összehasonlítva megállapítható, hogy mind alakban, mind részecskeméretben, illetve részecskeméret-eloszlásban is hasonló tulajdonságúak.

Az **4. táblázat**ban jól látható, hogy a részecskeméret növekedésével csökkent a fajlagos felület: az alapfotokatalizátor (Rutil-O) esetében 197 m<sup>2</sup>/g, míg a legnagyobb részecskeméretű (Rutil-RHSE-1000) esetében 1 m<sup>2</sup>/g-ot mértünk (az előállított fotokatalizátor sorozattal az 1-200 m<sup>2</sup>/g tartományt jól lefedtük). Megjegyzendő, hogy a Rutil-RHSE-900 jelzésű saját készítésű TiO<sub>2</sub> fajlagos felülete megegyezik az Aldrich rutil fajlagos felületével (~3 m<sup>2</sup>).

A fotokatalizátorok fényelnyelését diffúz reflexiós spektroszkópiával (DRS) határoztuk meg (**39. ábra**). A spektrumokról leolvasható, hogy a kalcinálási hőmérséklet emelésével az előállított fotokatalizátorok fényelnyelése fokozatosan a látható fény hullámhossztartományába tolódik. Megállapítható továbbá, hogy a 900, illetve 1000 °C-on hőkezelt katalizátorok

fényelnyelése csaknem azonos az Aldrich rutil fényelnyelésével. A fényelnyelés eltolódásából az várható, hogy a részecskeméret emelkedésével nőni fog a fotokatalitikus aktivitás is, mivel a látható fény nagyobb hányada abszorbeálódik a fotokatalizátor felületén.

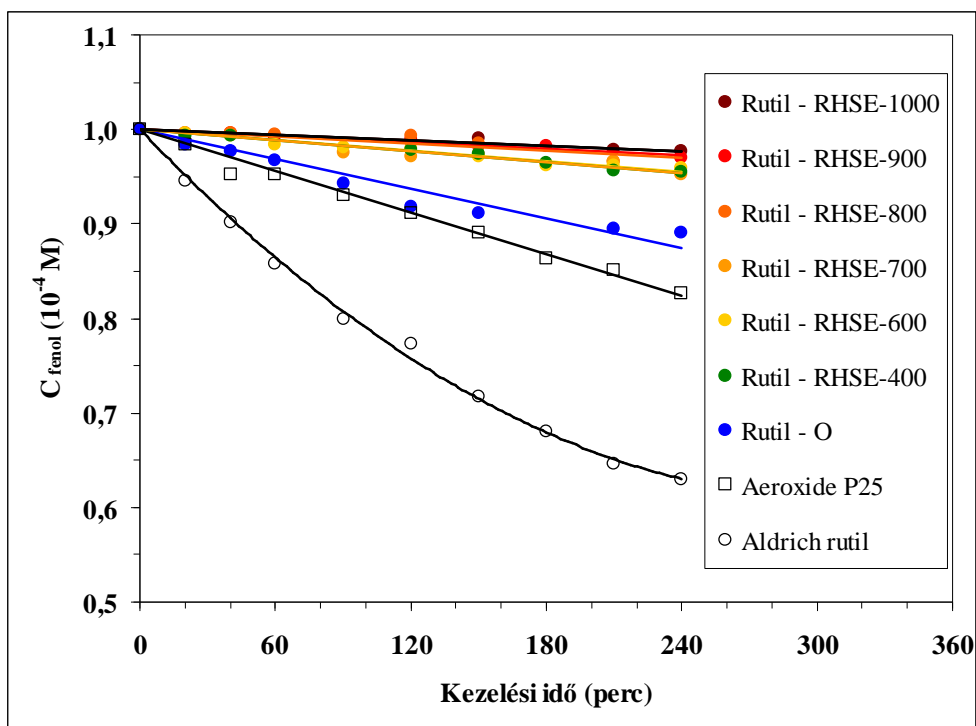


**39. ábra**

*A vizsgált fotokatalizátorok fényelnyelése (DRS)*

### 5.5.2. Fotokatalitikus aktivitás jellemzése

A fenollal ( $10^{-4}$  M) végzett fotokatalitikus kísérletek (VIS-fotoreaktor) eredményei a **39. ábrán** láthatóak. Leolvasható az ábráról, hogy a sikeresen előállított nagy fajlagos felületű ( $197 \text{ m}^2/\text{g}$ ) rutil (Rutil-O) aktivitása jelentősen elmaradt a rendkívül kis fajlagos felületű ( $\sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) Aldrich rutil aktivitásától. Az alkatalizátor hőkezelésével előállított minták aktivitása pedig (a DRS mérések alapján várt eredménnyel ellentétben) egyre csökkent a kalcinálási hőmérséklet (és ezáltal a részecskeméret) növekedésével. Ez az eredmény azzal magyarázható, hogy bár a látható fény elnyelése nő a részecskeméret növekedésével, a fajlagos felület azonban (**4. táblázat**) drasztikusan csökken. A két tulajdonság együttesen eredményezi a kialakult aktivitásbeli sorrendet.



40. ábra

$10^{-4}$  M-os fenololdat fotokatalitikus oxidációja (VIS-Reaktor)

Megjegyzendő, hogy ha meghatározzuk a fenol kezdeti bomlásebességét  $1 \text{ m}^2$  fotokatalizátor felületre vonatkozóan, akkor a részecskeméret növekedésével egyre nagyobb értékeket kapunk (5. táblázat), vagyis a felületegységre eső fotokatalitikus aktivitás már ténylegesen növekszik a részecskeméret növekedésével, ahogyan azt a DRS spektrumok alapján vártuk.

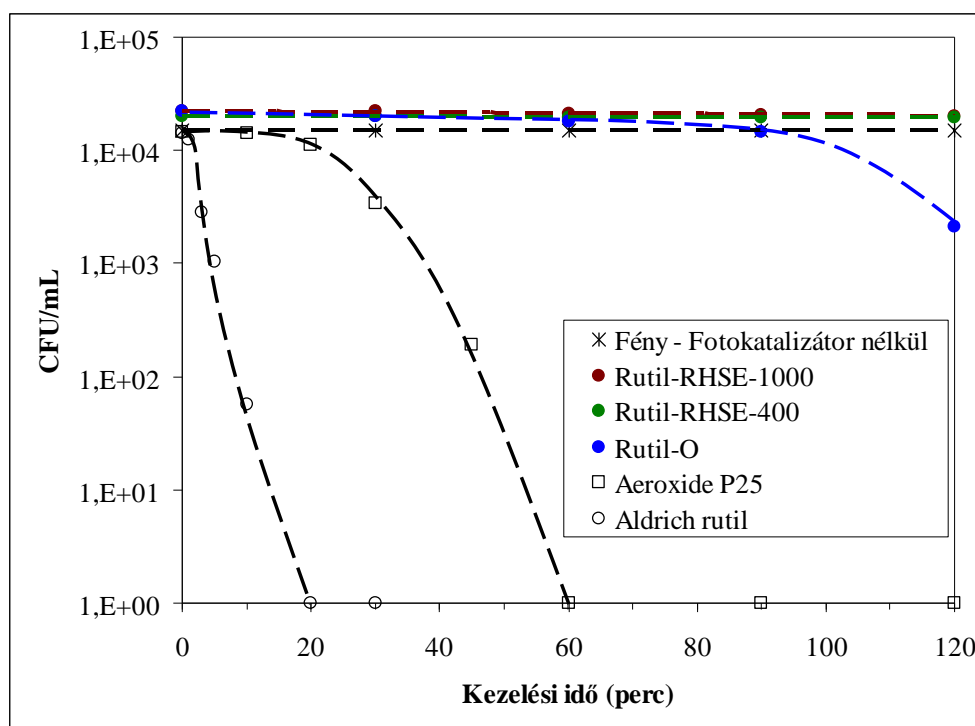
	Fajlagos felület $\text{m}^2/\text{g}$	$R_{0, \text{fenol}}$ ( $10^{-10} \text{ M/s}$ )	$R_{0, \text{fenol}}$ ( $10^{-12} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ ) (felületre normalizált)
Rutil - O	197	8,7	4,4
Rutil - RHSE-400	62	3,2	5,2
Rutil - RHSE-600	34	3,1	9,1
Rutil - RHSE-700	12	3,1	25,8
Rutil - RHSE-800	7	2,0	28,6
Rutil - RHSE-900	3	1,9	63,3
Rutil - RHSE-1000	1	1,8	175,0
Aldrich rutil	3	41,6	1386,7
Aeroxide P25	49	12,3	25,1

5. táblázat

A vizsgált fotokatalizátorokon mért kezdeti bomlásebességek

Az „Aeroxide” P25 és a Rutil-O fotokatalizátor hasonló aktivitást mutattak. Ez meglehetősen érdekes eredmény figyelembe véve, hogy a  $\text{TiO}_2$ -P25 anatáztartalma 90 % (mely kristályfázis az alkalmazott fényforrással nem gerjeszthető). Bár számos más kutató számolt be az Aeroxide P25 fotokatalizátor látható fénnel való gerjeszthetőségéről [53, 75, 230], de a relatíve magas, látható fénnel történő gerjesztéskor mérhető aktivitásra a szakirodalomban a mai napig nincs egyértelmű magyarázat. *Balázs és munkatársai* a 2008-ban megjelent cikkükben [201] a szögletes morfológiával rendelkező részecskék nagy aktivitásáról számoltak be. Ugyanebben a cikkben olvashatunk arról is, hogy a P25-ben jelentős mennyiségben tartalmaz szögletes  $\text{TiO}_2$  részecskéket (ez az általam készített TEM képeken is látható). *Rajashekhar és munkatársai* [231], valamint *Ohno és munkatársai* [232] az anatáz és rutil kristályfázisú részecskék egyfajta speciális szinergista kölcsönhatását említik, mint lehetséges magyarázatot. *Ohtani és munkatársainak* [233] kísérleti eredményei azonban cáfolják ezt a felvetést. Továbbá ennek a magyarázatnak ellentmond az is, hogy az általunk előállított rutil illetve anatáz fázisú (nem adalékolt) titán-dioxidok felhasználásával (azok achát mozsárban való összeőrlésével) előállítottunk többféle részecskeméretű, 5 illetve 10 % anatáz tartalommal bíró  $\text{TiO}_2$ -okat, azonban egyetlen esetben sem tapasztaltunk növekedést a fotokatalitikus aktivitásban. További magyarázatot olvashatunk *Kim és Choi* korábban már említett publikációjában [209] is, melyben arról írnak, hogy látható fénnel való gerjesztéskor a fenol-típusú vegyületek nem adalékolt, de nagy fajlagos felülettel rendelkező fotokatalizátorokkal is hatékonyan lebonthatóak a felületen nagy mennyiségben képződő komplexek fényelnyelésének köszönhetően.

A fertőtlenítési vizsgálatok (VIS-fotoreaktor) eredményeit szemlélteti a **41. ábra**. A 400-1000 °C-on hőkezelt fotokatalizátorok nem mutattak fertőtlenítő hatást a 120 perces kísérletek során, míg az alapfotokatalizátoron (Rutil-O) az élő sejtszám (CFU) 90%-kal csökkent. Ugyanakkor, mint azt már korábban is bemutattam a  $\text{TiO}_2$ -P25 60 perc alatt, míg az Aldrich rutil 20 perc alatt teljes fertőtlenítést eredményezett.



**41. ábra**

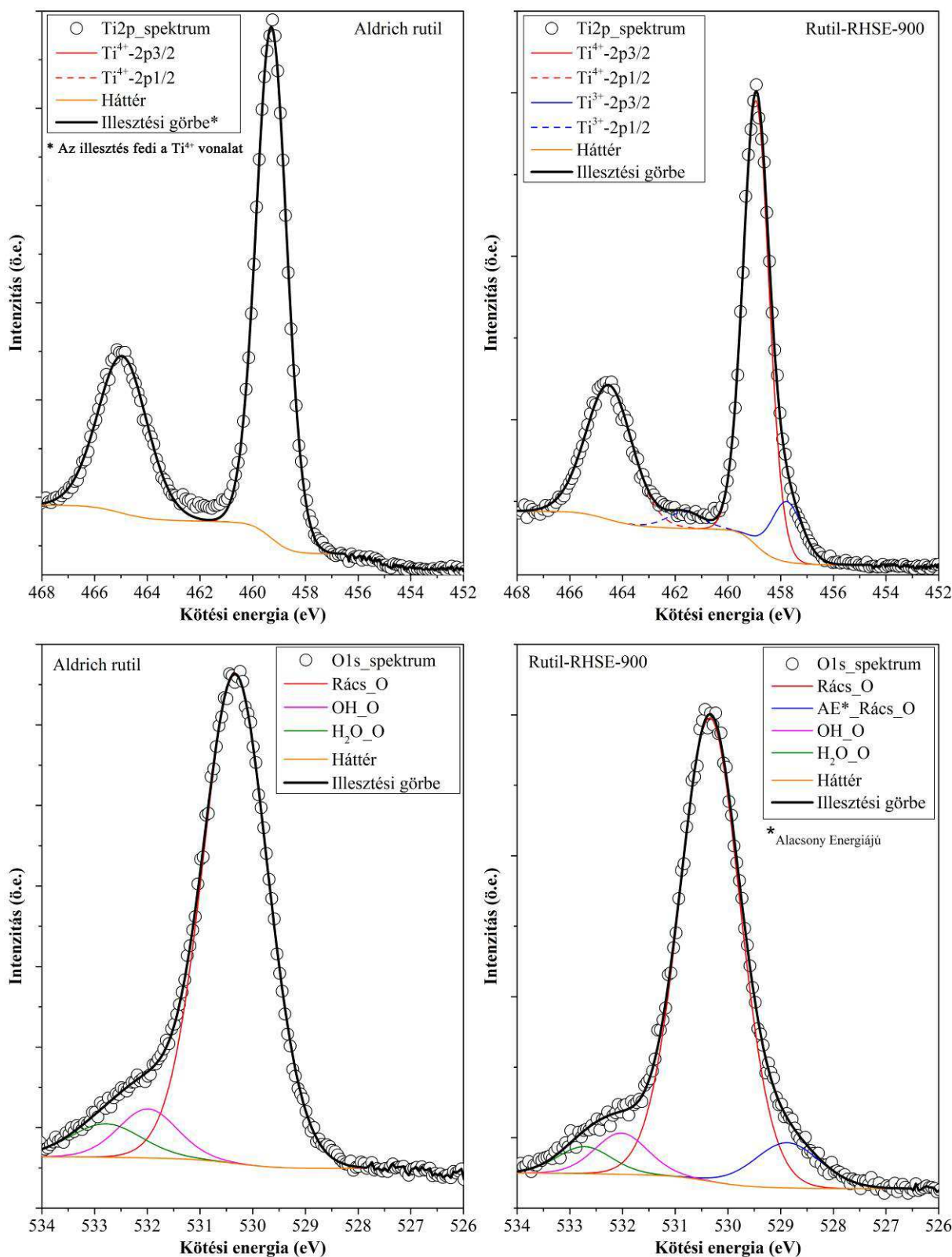
*Az E. coli fotokatalitikus inaktiválása (VIS-reaktor)*

### 5.5.3. A rutil fázisú titán-dioxidokkal végzett kísérletek eredményeinek összegzése

Az 5.5.1. fejezetben bemutatott vizsgálatok eredményei alapján megállapítható, hogy a saját készítésű 900 °C-on kalcinált titán-dioxid (Rutil-RHSE-900), és az Aldrich rutil, nagyon hasonló anyagszerkezeti tulajdonságokkal bír: megegyezik a fajlagos felület nagysága ( $\sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ), hasonló a részecskeméret, a méreteloszlás, és a részecskék alakja, valamint a fényelnyelés (DRS) is csaknem teljesen megegyezik a látható fény hullámhossztartományában, és mégis drasztikus különbség van a két rutil fázisú titán-dioxid fotokatalitikus aktivitása között. A fenol kezdeti bomlásebessége az Aldrich rutil esetében  $\sim 22\times$  nagyobb, mint a Rutil-RHSE-900 esetén, illetve ez utóbbi minta nem mutatott fertőtlenítő hatást még 120 perc megvilágítás után sem, míg az Aldrich rutil 20 perc megvilágítás után teljesen fertőtlenítette a kezelt vizet. Az eredmények magyarázatának keresése végett felületvizsgálati módszerekkel (röntgen fotoelektron spektroszkópia - XPS, illetve infravörös spektroszkópia - IR) vizsgáltuk meg az említett két fotokatalizátort.

A röntgen fotoelektron spektroszkópiával végzett mérések eredményei (Ti2p, O1s) láthatóak az **42. ábrán**.





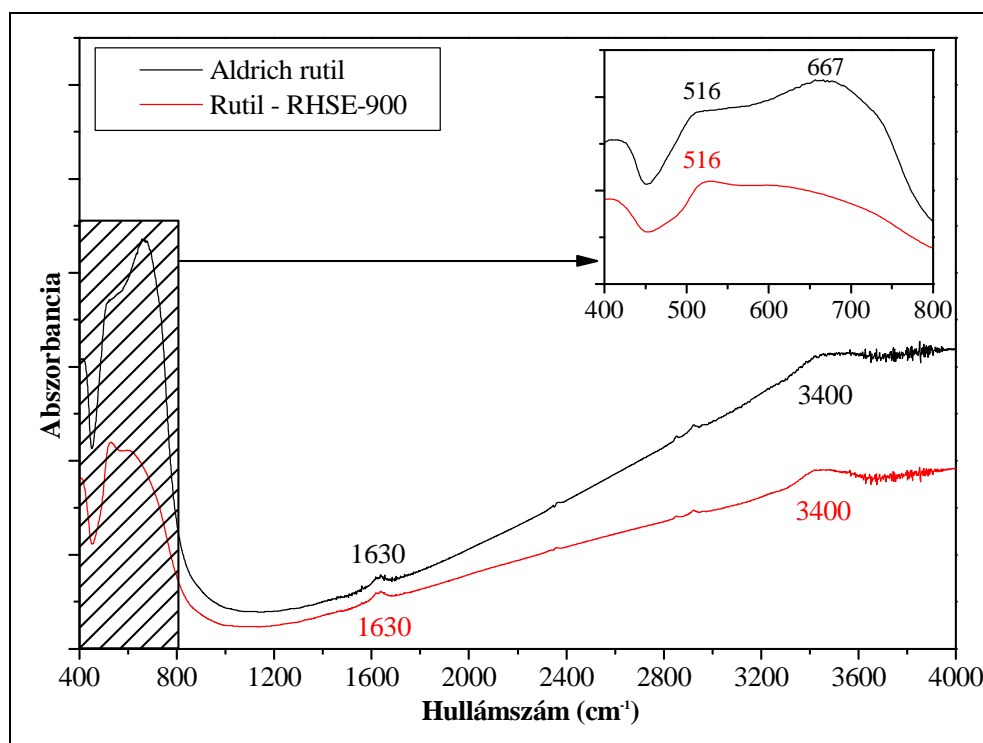
42. ábra

Röntgen fotoelektron spektroszkópiával végzett mérések eredményei (Ti2p, O1s)

Az Aldrich rutil Ti2p spektrumán csak Ti<sup>4+</sup> látható, míg az O1s spektrumon általánosnak mondható komponensek látszódnak: a TiO<sub>2</sub> kristályrácsában található oxigén (530.3 eV), a

felületi OH csoportok oxigénje (532 eV), valamint az adszorbeált víz oxigénje (532.8 eV). Mivel a Rutil-RHSE-900 titán-dioxidot a korábban ismertetett RHSE módszerrel [200, 234, 235] kalcináltuk, így a Ti2p spektrumban várható volt a  $\text{Ti}^{4+}$  csúcsokon kívül (87 atom%; 459.1 eV; 464.8 eV) a  $\text{Ti}^{3+}$ -ra jellemző csúcsok (13 atom%: 457.3 eV; 461.9 eV) megjelenése. Az O1s spektrumban, a szokásos oxigénformák mellett “alacsony kötési energiájú” oxigén is megjelenik (528.8 eV; 12 atom%). Kutatócsoportunk korábbi eredményei alapján [200, 234], ez az oxigén-jel hibahelyeket, illetve  $\text{Ti}^{3+}$  atomokhoz kapcsolódó oxigén atomokat jelöl. Korábbi eredményeink alapján [234] az RHSE módszerrel kalcinált titán-dioxidokban (anatáz esetén) az említett speciális oxigénforma jelenléte növelte a fotokatalitikus aktivitást (UV megvilágítás esetében). Jelen vizsgálataink alapján rutil kristályfázis esetében (látható fényt alkalmazva a fotokatalizátor gerjesztéséhez) nincs kiemelkedő jelentősége a fotokatalitikus aktivitás szempontjából az említett oxigénformának.

Az infravörös spektroszkópiával végzett mérések eredményeit a **43. ábrán** mutatom be. A  $3400\text{ cm}^{-1}$ -nél található széles, valamint a  $1623\text{ cm}^{-1}$ -nél látható éles sávok a felületi hidroxilcsoportokat jelölik [234]. A vizsgált két minta felületi hidroxilcsoport-borítottságában nincs jelentős különbség. A rutil fázisú titán-dioxid esetében  $516\text{ cm}^{-1}$ -nél észlelhető [236] Ti-O-Ti kötésre jellemző vegyértékrezgésekben ugyancsak nem látható lényeges különbség.



**43. ábra**

( $\text{TiO}_2$ -AR, illetve Rutil-RHSE-900 fotokatalizátorok infravörös spektrumai)

Az egyetlen (igen markáns) különbség a két minta infravörös spektrumát illetően az Aldrich rutil esetében  $667\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő elnyelési sáv, mely Ti-O-O-Ti csoportok jelenlétére utalhat [237, 238] a titán-dioxid felületén, ami egy elektrofil, oxigén-gazdag felületet jelent. A gerjesztett fotokatalizátor „peroxidált” felülete azt eredményezheti, hogy az adszorbeálódott oxigén könnyebben befoghat egy elektront elindítva ezzel a gyökös folyamatokat.

Ezen eredmények alapján természetesen célszerű lenne megpróbálni előállítani olyan nagy fajlagos felületű rutil kristályfázisú titán-dioxidot, melynek felülete Ti-O-O-Ti csoportokban gazdag. Ha igaz a feltételezésünk, miszerint ezen csoportoknak tulajdonítható az Aldrich rutil nagy aktivitása, akkor a fajlagos felület növelése akár kiemelkedően nagy aktivitású titán-dioxidot eredményezhet. Sajnos azonban disszertációmban nem tudok további vizsgálati eredményekről beszámolni ebben a rendkívül érdekes kutatási témában. A jövőben természetesen érdemes lenne előállítani, és vizsgálni olyan nagy fajlagos felületű rutilt, mely az Aldrich rutil felületi tulajdonságaival rendelkezik. A disszertációm további részében bemutatott eredmények olyan kísérletekhez fűződnek, melyeket időrendileg az eddig bemutatott kísérletekkel párhuzamosan végeztem. A kísérleti eredmények azonban lehetővé teszik, hogy logikailag tovább vezethessem a fonalat.

## **5.6. Fotokatalizátorok hatékonysága napfénnel történő gerjesztés esetében**

A fenollal végzett fotokatalitikus oxidációs kísérletek eredményei alapján az Aldrich rutil, valamint a Kronos VLP7000-es titán-dioxidok a legígéretesebb fotokatalizátorok az általunk vizsgáltak közül, a látható fénnel való gerjeszthetőség tekintetében (illetve a „dobogós harmadik helyezett” a  $\text{TiO}_2\text{-N}$  fotokatalizátor, figyelembe véve, hogy a jóddal adalékolt titán-dioxid nagy hatékonysága nem csupán fotokatalitikus folyamatok eredménye). A  $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$  bár nem mutatott fertőtlenítő hatást látható fénnel való gerjesztés esetében, azonban kimagaslóan nagy hatékonysággal bontotta a fenolt, míg az Aldrich rutil szervesanyag lebontásában, és baktériumok inaktiválásában egyaránt nagy hatékonyságot mutatott.

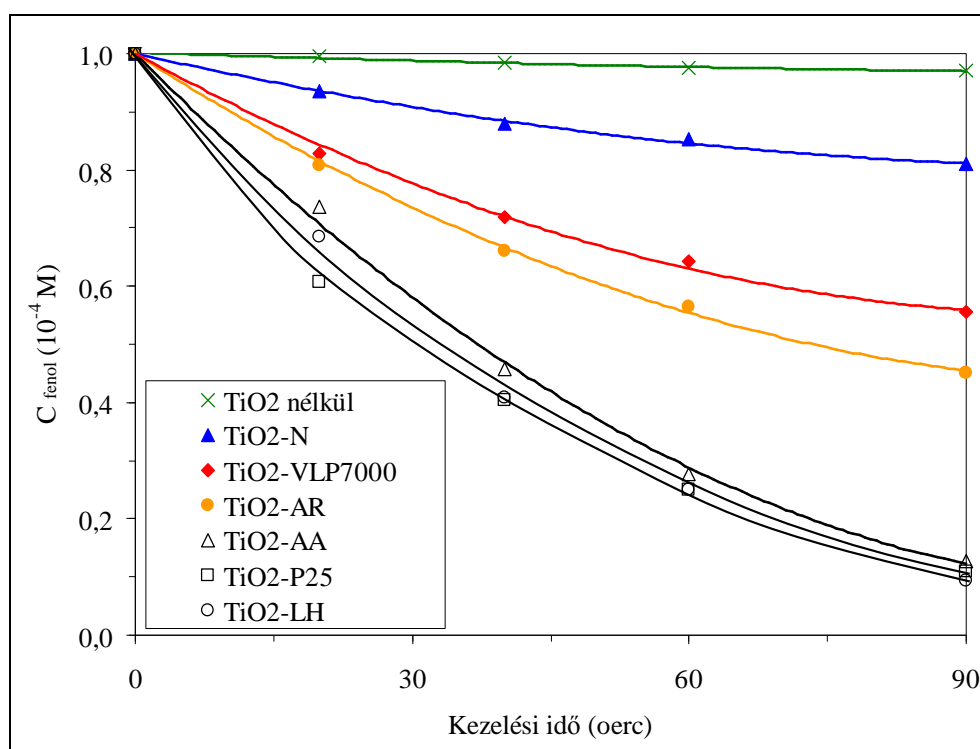
Tekintettel arra, hogy a napfényben a látható fény intenzitása körülbelül 10-szerese az UV intenzitásnak az várható (ahogy azt számos kutató hangsúlyozza), hogy ezek a látható fénnel is hatékonyan gerjeszthető fotokatalizátorok nagyobb hatékonysággal alkalmazhatók egy innovatív (a fotokatalizátor gerjesztését a napfényre bízó) technológiában. Én azonban „elkövettem azt a hibát” (amit sok kutató nem tesz meg), hogy megvizsgáltam ezen 3 fotokatalizátor aktivitását napfénnel történő gerjesztés esetében is. Referenciának az Aldrich anatózt, a lánghidrolízissel előállított titán-dioxidot, illetve az Aeroxide P25-öt választottuk. A kísérlet kivitelezéséhez egy 15 férőhelyes mágneses keverőt, valamint alufóliával körbetekert, azonos geometriájú, 100 mL-es főzőpoharakat használtunk (**44. ábra**).



**44. ábra**

*Fenol ( $c=10^{-4}\text{M}$ ) fotokatalitikus oxidációja – megvilágítás napfénnel*

A főzőpoharak mindegyikébe 100 mL  $10^{-4}$  M-os fenol oldatot öntöttünk, majd hozzá mértünk 100 mg titán-dioxidot ( $c_{\text{TiO}_2}=1$  g/L). 5 perc ultrahangos rázatás után további 5 percig sötétben (a főzőpoharakat letakarva) kevertettük a szuszpenziókat a mágneses keverőn, intenzív kevertetés mellett, az oldatok oxigénnel való telítése érdekében. Ezután a főzőpoharakat napfénnel világítottuk meg, és a szokásos módon (HPLC-vel) nyomon követtük a szuszpenziók fenolkoncentrációjának időbeni alakulását. Azt a nem várt eredményt kaptuk, hogy a 3 nem adalékolt referencia-fotokatalizátor, amelyek nagyrészt anatóz fázist tartalmaznak, és látható fénnel nem (vagy alig) gerjeszthetőek lényegesen nagyobb hatékonysággal bontották a fenolt ezekben a szabadtéri kísérletekben (45. ábra).



45. ábra

*Fenol ( $c=10^{-4}$  M) fotokatalitikus oxidációja – megvilágítás napfénnel*

A bemutatott eredmények egy napsütéses augusztusi nap kísérletének az eredményei, ebből adódóan felmerült természetesen a kérdés, hogy esetleg más évszakban nem változna-e a vizsgált fotokatalizátorok egymáshoz viszonyított aktivitása. Továbbá az is felmerült, hogy esetleg más modellszennyező esetén nem tapasztalnánk-e más eredményt. Ezen felmerült kérdések tisztázására télen is és nyáron is, felhős illetve derült időben is végeztünk kísérleteket fenol valamint monuron modellszennyezőkkel egyaránt, azonban a kapott aktivitásbeli különbségek minden esetben nagyon hasonló tendenciát mutattak. Mindezen eredmények alapján valószínűsíthető, hogy a látható fénnel is gerjeszthető fotokatalizátorok jelentősen

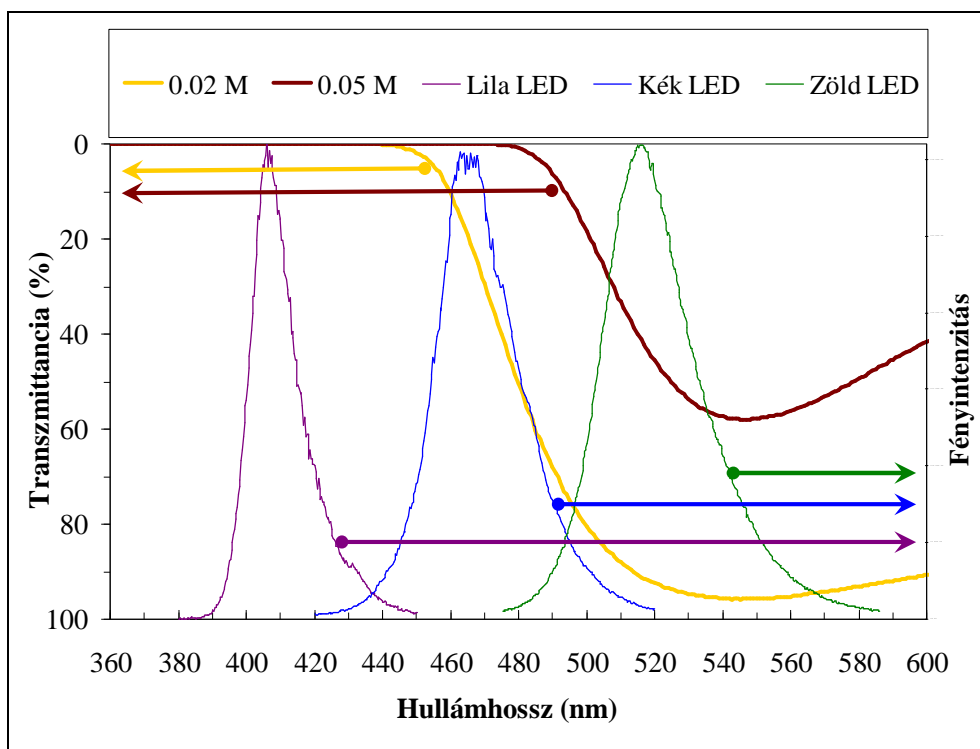
kisebb hatékonysággal hasznosítják a látható fényt, mint a nem adalékolt fotokatalizátorok az UV fotonokat. A napfényt hasznosító, titán-dioxid alapú fotokatalizátorokat alkalmazó technológiák hatékonysága szempontjából tehát ez azt jelentheti, hogy elsősorban nem a látható fénnel való gerjeszthetőség a kritikus tulajdonság, hanem a megfelelően nagy „UV-aktivitás”. Ezen sejtés kísérleti eredményekkel való alátámasztására szükségessé vált a fotokatalizátorokra jellemző aktivitások hullámhossz szerinti függésének számszerűsítése.

## **5.7. Fotokatalizátorok aktivitásának hullámhossz szerinti függése**

Fenol bomlásának sebességét mértük 3 nem adalékolt titán-dioxid ( $\text{TiO}_2\text{-AA}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-LH}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ; nagyrészt anatáz fázist tartalmaznak), illetve látható fénnel is hatékonyan gerjeszthető  $\text{TiO}_2\text{-AR}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-N}$  titán-dioxidok esetében, különböző hullámhossztartományban sugárzó fényforrásokat használva a gerjesztéshez. Kísérleteinkhez a korábban bemutatott UV fluoreszcens fénycsöveket (300-400 nm), valamint különböző színű (lila, kék, zöld, sárga, piros), látható fényt sugárzó LED szalagokat használtunk. Az adott hullámhosszú megvilágítással, az adott fotokatalizátoron mért bomlási sebességen kívül szükséges a reaktortérbe jutó fényintenzitás (fotonszám avagy foton fluxus) mérése. Ezen két adat ismeretében, azok hányadosaként kiszámítható, hogy az adott fotokatalizátor esetén, az adott hullámhossztartományba eső fotonok hány százaléka eredményez fenol-bomlást (látszólagos kvantumhasznosítás).

### **5.7.1. Fényintenzitások meghatározása**

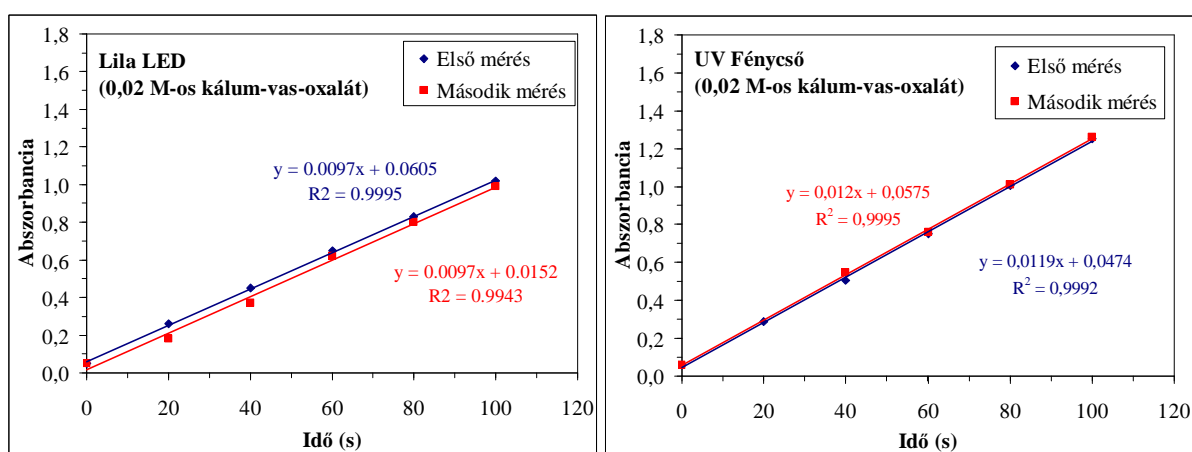
Az UV, a lila, illetve a kék megvilágítás esetén a fényintenzitást (reaktortérbe jutó fotonszámot) vas-oxalát aktinometriával határoztuk meg, mely mérések során 0,02 illetve 0,15 M-os kálium-vas(III)-oxalát oldatokból képződő vas(II) mennyiségét mértük. A lila, a kék, és a zöld színű fényforrások emissziós spektrumát, illetve az említett töménységű kálium-vas-oxalát oldatok (5 cm-es fényút hosszon mért) fényelnyelését összegzi a **46. ábra**. Látható, hogy a lila LED fényintenzitásának mérésére még kiválóan alkalmazható a 0,02 M-os oldat, mivel a besugárzott fény 100 %-át abszorbeálja az 5 cm-es úthosszon (az UV fotonok 1 cm-es úthosszon is teljes mértékben elnyelődnek). A kék fényforrás esetében azonban a 0,02 M-os oldat már nem nyeli el az összes fotont. Ebből adódóan a kék megvilágítás esetében egy töményebb (0,15 M-os) oldatot alkalmazva is lemértük a reaktortérbe jutó fotonszámot. A 0,15 M-os kálium-vas-oxalát oldat (amint az a **46. ábrán** is látható) 100 % fényelnyelést biztosít. Az ábrán az is látszik, hogy a zöld hullámhossztartománytól már a 0,15 M-os koncentráció mellett sem elegendő az oldat fényelnyelése, vagyis a módszer a zöld, a sárga, és a piros fényforrások esetében már nem használható a fényintenzitás meghatározására.



46. ábra

*LED-ek emissziós spektrumai, illetve az alkalmazott aktinometriás oldatok fényelnyelése*

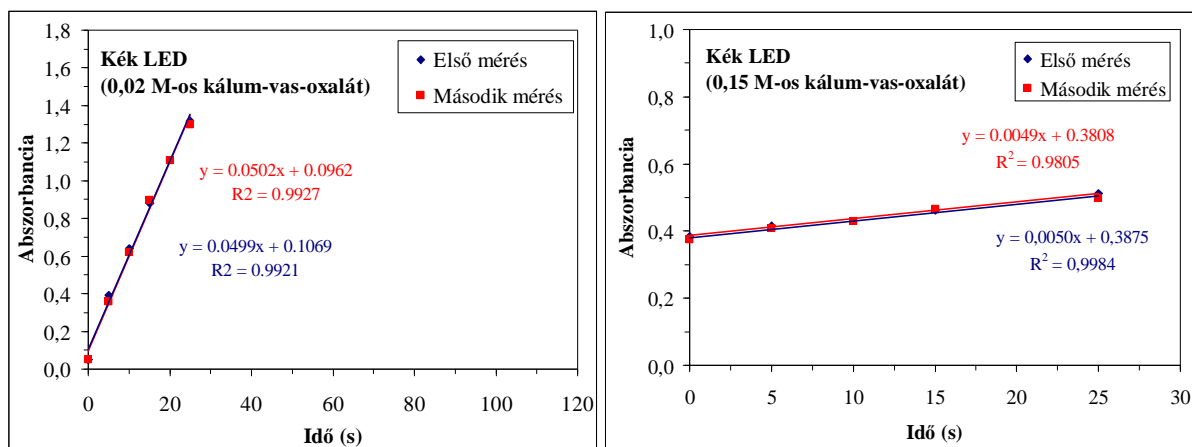
A 4.2.4. fejezetben részletezett aktinometriai méréseket kétszer végeztük el az egyes megvilágítások esetében, A **47. ábrán** láthatóak az aktinometriás mérések eredményei UV illetve lila megvilágítás esetében, míg a **48. ábra** a kék megvilágítással végzett kísérletek eredményeit szemlélteti:



47. ábra

*Vas(II)-trifenantrolin komplex koncentrációjának növekedése a megvilágítás hatására (UV illetve lila megvilágítás)*





48. ábra

*Vas(II)-trifenantrolin komplex koncentrációjának növekedése a kék színű megvilágítás hatására (0,02 M-os, illetve 0,15 M-os kálium-vas(III)-oxalát oldatok esetében)*

A párhuzamos mérésekből származó egyenesek meredekségeit átlagolva kiszámoltuk a beérkező fotonszámot (a 4.2.4.-es fejezetben található egyenlet segítségével) az egyes megvilágításokra, melyeket a **6. táblázat** szemléltet. A fényintenzitás ( $I$  – foton fluxus) meghatározásához szükséges ismerni a megvilágítás hullámhosszától, illetve az alkalmazott kálium-vas-oxalát oldat koncentrációjától függő kvantumhasznosítási tényezőket ( $\Phi$ ), melyek értékek megtalálhatóak *Fischer* közleményében [198].

Megvilágítás	UV	Lila LED	Kék LED (0,02M)	Kék LED (0,15M)
$\Phi$	1,20	1,16	1,10	0,89
$I$ (mol/dm <sup>3</sup> /s)	$9.23 \times 10^{-6}$	$7.75 \times 10^{-6}$	$4.25 \times 10^{-5}$	$5.16 \times 10^{-5}$

6. táblázat:

*A vas(II) képződés kvantumhasznosítási tényezői az adott hullámhosszakon; illetve az egyes fényforrásokból a reaktortérbe jutó fotonszám*

A kék LED esetében a különböző koncentrációjú (0,02 M, illetve 0,15 M) kálium-vas-oxalát oldatokkal elvégzett mérések eredményei között 17,6 % különbség adódott a 0,15 M-os oldattal végzett mérés javára. Az eredmény alátámasztja, hogy a hígabb oldat valóban nem nyelte el az összes fényt.

Mivel a zöld, a sárga és a piros színű LED-ekből a reaktortérbe jutó fotonszám jellemzésére a vas-oxalát aktinometria már nem alkalmazható így ezen megvilágítások esetében a fényintenzitás meghatározásához a 4.2.6. fejezetben bemutatott speciális VIS intenzitásmérőt ("PPF meter – photosynthetic photon flux") használtuk (*APOGEE MQ-200 Quantum meter*), mely

$\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$  egységben méri a fotonszámot. A műszer érzékenysége a látható hullámhossztartományban (400-700 nm között) közel konstans. A műszer ezen jellemzője, illetve a tény hogy az alkalmazott kereskedelmi forgalomban kapható LED szalagok (kék, zöld, sárga, piros) típus azonosak (teljesen megegyező geometriai tulajdonságok) lehetővé tették, hogy a műszer által mért intenzitásértékekből, illetve a kék színű LED szalagra (a vas-oxalát aktinometriával) meghatározott foton fluxusból ( $5,16 \times 10^{-5}$ ) egyszerű aránypárok segítségével kiszámolható legyen a zöld, a sárga, illetve a piros megvilágítás esetében is a reaktortérbe jutó fotonszám (foton fluxus). Az intenzitás-méréseket teljes sötétségben végeztük, úgy hogy a mérő műszer és a mérendő LED egymástól egy meghatározott távolságban voltak rögzítve. Megjegyzendő, hogy a méréseket 3 különböző fényút hosszal is elvégeztük, és a mérések átlagát használtuk a számítások elvégzésénél (max.  $\pm 4$  %-os szórás). Az így kapott értékeket adom meg a **7. táblázatban**.

	<b>A</b>	<b>B</b>
	<b>Az adott színű fényforrásra mért fényintenzitás, és a kék megvilágításra mért intenzitás hányadosa (VIS intenzitásmérővel mért értékek hányadosa)</b>	<b>I (mol/dm<sup>3</sup>/s)</b>
<b>Kék</b>	1.00	$5,16 \times 10^{-5}$
<b>Zöld</b>	0.69	$3,56 \times 10^{-5}$
<b>Sárga</b>	0.21	$1,08 \times 10^{-5}$
<b>Piros</b>	1.14	$5,88 \times 10^{-5}$

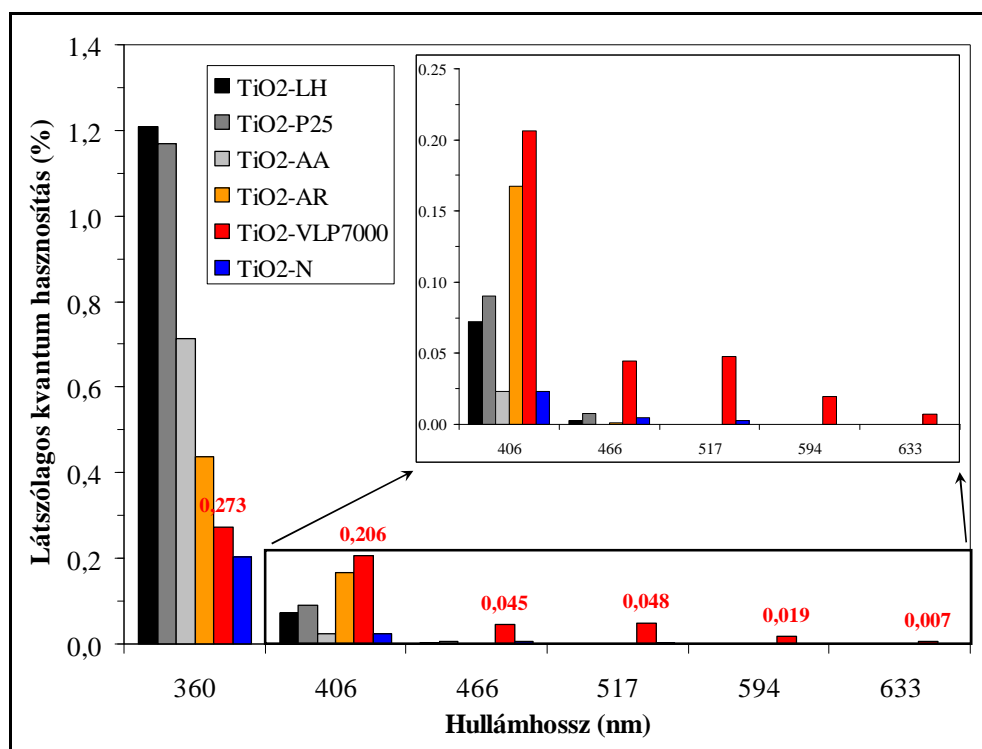
**7. táblázat:**

*Az egyes fényforrásokból a reaktortérbe jutó fotonszám (I)*

*„B” oszlop = „A” oszlop  $\times 5,16 \times 10^{-5}$  (Az  $5,16 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ dm}^{-3}$  a kék megvilágítás esetében aktinometriával meghatározott fotonszám)*

### 5.7.2. Látszólagos kvantumhasznosítás meghatározása

Az egyes megvilágítások mellett meghatározott egységnyi idő alatt elbomló fenol mennyiségét (mértékegység: mol/dm<sup>3</sup>/s) osztva az adott megvilágítás mellett egységnyi idő alatt a reaktortérbe jutó fotonszámmal (mértékegység szintén mol/dm<sup>3</sup>/s) kiszámolható az adott fotokatalizátorra, az adott megvilágítás mellett jellemző látszólagos kvantumhasznosítás. Az így kiszámolt kvantumhasznosítási értékek azért viselik a „látszólagos” jelzőt, mert ez a szám természetesen nem azt mutatja, hogy az elnyelt fotonok hány százaléka hasznosul a fotokatalizátor felületén, hanem hogy hány százalék fordítódik az összes reaktorba belépő fotonból konkrétan a fenol bomlására. Az így kiszámolt értékeket szemlélteti a **49. ábra**.



**49. ábra**

*Fotokatalizátorok aktivitásának hullámhossz szerinti függése*

Megjegyzendő, hogy az alkalmazott UV fénycsövek egy nem kívánatos tulajdonsága, hogy valamennyi látható fényt is bocsátanak ki. Ebből kifolyólag mind a fenol bomlási sebességének számításánál, mind az aktinometriával meghatározott fényintenzitás számításánál összetett korrekciós számításokat végeztem, melyeknek eredményeképpen 5-10 %-kal magasabb látszólagos kvantumhasznosítási értékeket kaptam (az UV megvilágítás esetén), összehasonlítva a korrigálás nélküli értékekkel. Figyelembe véve a korrekciós számítások rendkívüli összetettségét, illetve azt, hogy a levont következtetéseket egyáltalán nem befolyásolják, ezen számítások részletezésétől eltekintek jelen disszertációban.

### 5.7.3. Az eredmények kiértékelése

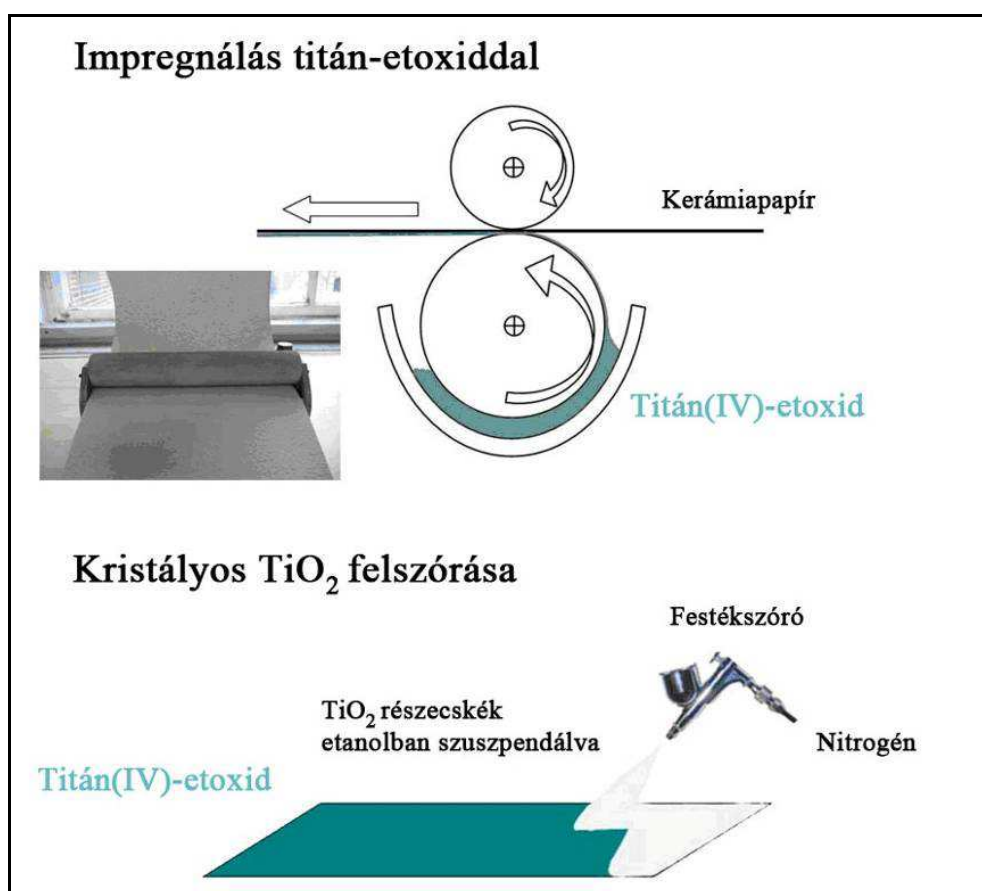
A **49. ábráról** leolvasható, hogy a leghatékonyabb fotokatalizátor esetében (TiO<sub>2</sub>-LH) a leghatékonyabb megvilágítást (UV) alkalmazva is, a reaktortérbe jutó fotonok mindösszesen 1,21 %-a eredményez fenolbomlást. Ez egyrészt azt jelenti, hogy a fotokatalitikus folyamatok csak nagyon kis hatásokkal játszódnak le (összehasonlításképp a kereskedelmi forgalomban kapható, elektromos áramot termelő félvezető napelemek a beérkező fotonok 10-15 %-át hasznosítják, sőt egyes kutatások akár 30-40 %-os hatásfokot is emlegetnek), másrészt azt is mutatja hogy van még hova fejlődni. UV megvilágítás esetében az Aeroxide P25 fotokatalizátor

is hasonló mértékben hasznosítja a fotonokat, továbbá a harmadik referenciának tekintett fotokatalizátor ( $\text{TiO}_2\text{-AA}$ ) is jelentősen nagyobb hatékonyságot mutat, mint az adalékolt titán-dioxidok. Megjegyzendő továbbá, hogy a köztudottan kis UV aktivitású rutil fázisú  $\text{TiO}_2\text{-AR}$  fotokatalizátor is nagyobb hatékonysággal hasznosítja az UV fotonokat, mint (az anatáz fázist tartalmazó) saját készítésű ( $\text{TiO}_2\text{-N}$ ), illetve kereskedelmi forgalomban kapható,  $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$ -es módosított titán-dioxidok. A lila megvilágításra számított értékek elemzésekor már egyértelműen látszik, hogy a referencia fotokatalizátorok hatékonysága jelentősen elmarad a  $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$ , illetve a  $\text{TiO}_2\text{-AR}$  fotokatalizátorok hatékonyságától. Nagyobb hullámhosszak felé haladva már csak a KRONOS cég által gyártott  $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$ -es fotokatalizátor mutat jelentősebb aktivitást. Bár ez a nitrogénnel és kénnel adalékolt titán-dioxid a teljes látható fény hullámhossztartományában gerjeszthető, de a hasznosuló fotonok aránya két nagyságrenddel kisebb a látható fény esetében, mint a nem adalékolt, anatáz fázisú titán-dioxidoknál az UV tartományra számolt foton-hasznosulás. Ebből adódik, hogy hiába 10-szerese a látható fény intenzitása az UV intenzitásnak a napfényben, de az UV tartományban a fotonok hasznosulásának mértéke 2 nagyságrenddel nagyobb a nem adalékolt titán-dioxidok esetén, mint az adalékolt fotokatalizátoroknál. Ez eredményezi a nem adalékolt titán-dioxidok esetében mért nagyobb hatékonyságot napfénnel történő megvilágítás esetén. A bemutatott eredményekből levonható a következtetés, hogy amennyiben olyan fényforrást használunk a fotokatalizátorok gerjesztéséhez, amelyek csak látható fényt ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ) sugároznak, akkor elérhető, hogy az eredmények alapján az adalékolt (vagy rutil kristályfázisú) titán-dioxid nagyobb aktivitást mutasson, mint a referencia fotokatalizátorok, hiszen azok látható fénnel alig (vagy egyáltalán nem) gerjeszthetőek. Ugyanakkor az ilyen körülmények között végzett kísérletek eredményeiből nem következik, hogy az előállított módosított titán-dioxid nagyobb hatékonysággal hasznosítja a napfényt, mint a referencia titán-dioxidok. Ezen eredményekkel szeretném felhívni a figyelmet arra, hogy amennyiben a kutatás célja a napfény hatékonyabb hasznosítása, akkor nem elegendő csupán a VIS aktivitást mérni. A módosítással a  $\text{TiO}_2$  veszíthet UV aktivitásából. Fontos tehát hogy a fotokatalizátorok UV aktivitását is jellemezni kell, vagy még jobb megoldás, ha fotokatalitikus kísérletekben napfény-szimulátort, vagy napfényt használunk a gerjesztéshez. Ugyanakkor azt is meg kell jegyezni, hogy beltéri alkalmazás esetében (például öntisztuló felületek, beltérek levegőtisztítása) természetesen nem fontos az UV aktivitás (az UV fény hiányának következtében), és elsődleges szempont a fotokatalizátor VIS aktivitása.

## 5.8. Immobilizált fotokatalizátorok

### 5.8.1. Titán-dioxid immobilizálása

A titán-dioxid nanorészecskék rögzítésére több módszert is kipróbáltunk a kutatócsoportban, így például vízüveggel, oltott mésszel, beton felületben való immobilizálással, de ezen módszerek vagy könnyen lesodródó részecskéket, vagy elhanyagolhatóan kis fotokatalitikus aktivitást eredményeztek. A következőkben bemutatott módszer bizonyult a legjobbnak, a fotokatalitikus aktivitás és a rögzítés tartósságának figyelembevételével. A kezelendő kerámiapapír egyik oldalát először átitattuk etil-alkohollal majd titán(IV)-etoxiddal impregnáltuk. A munka elején még viszonylag kicsi (10 cm×30 cm-es) kerámiapapírral végeztük a vizsgálatokat így a titán(IV)-etoxiddal való impregnálás egyszerű "mártogatás"-t jelentett, majd később a jelentősen nagyobb (20 cm×60 cm-es) kerámiapapírokat úgy vontuk be titán(IV)-etoxiddal, hogy a kerámiapapír-csíkot két festőhenger között vezettük végig. Az alsó henger az alkoxidba merült, amit a henger a forgó mozgás következtében a kerámiapapírra egyenletesen elosztatva hordott fel (50. ábra).

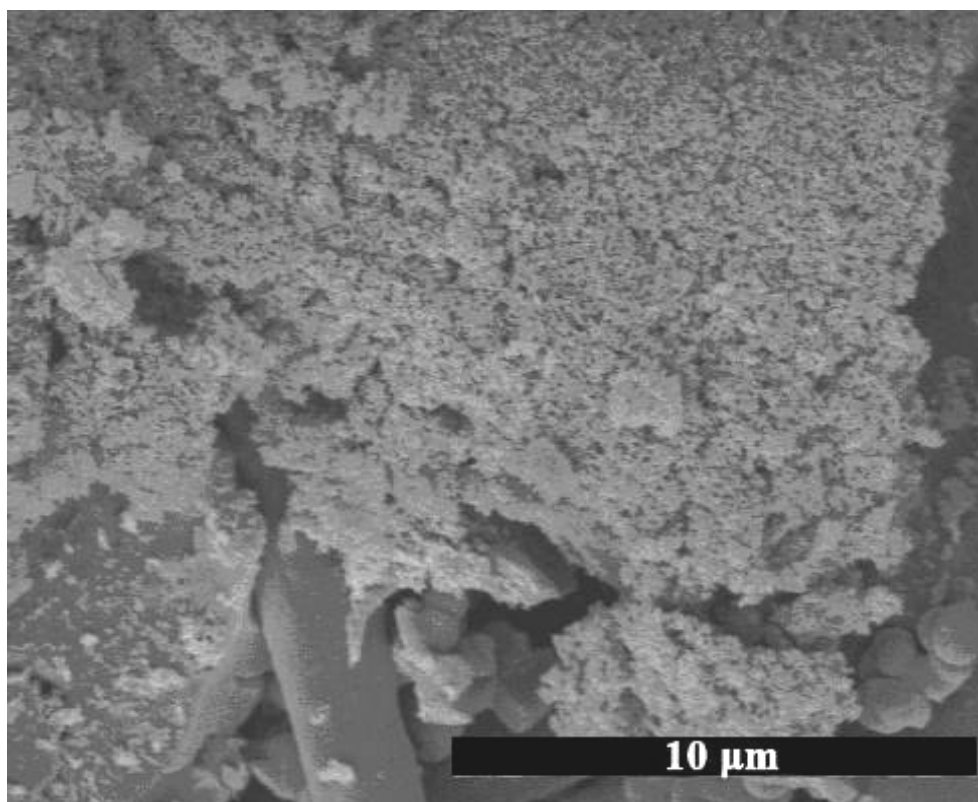


50. ábra

*TiO<sub>2</sub> nanorészecskék immobilizálásának sematikus ábrája*

A titán(IV)-etoxiddal impregnált felületre egy festékszóró segítségével vittük fel az etil-alkoholban szuszpendált kristályos  $\text{TiO}_2$  nanorészecskéket (szuszpenzió töménység: 20 g/L; a felszóró mennyiség optimumát  $0,1 \text{ mL/cm}^2$  értékben állapítottuk meg fotokatalitikus kísérletekkel). A szuszpenzió a festékszóró kapillárisát - a nagysebességgel áramló nitrogén hatására - igen kicsi cseppecskék formájában hagyja el, ezáltal egyenletes borítás valósítható meg a felületen. A kerámiapapírt ezután 24 óráig hagyjuk száradni.

A száradás során az alkoxid elhidrolizál a levegő nedvesség tartalmával és az ekkor keletkező amorf titán(IV)-oxid-hidroxid réteg rögzíti a fotokatalitikusan aktív titán-dioxid részecskéket a kerámiapapírhoz (**51. ábra**). A 24 órás száradást követően desztillált vízzel lemostuk a nem rögzült részecskéket, majd a felületen esetlegesen jelen lévő szerves szennyezők lebontása érdekében a nedves kerámiapapírokat további 24 órára UV fénycsővek alá helyeztük.



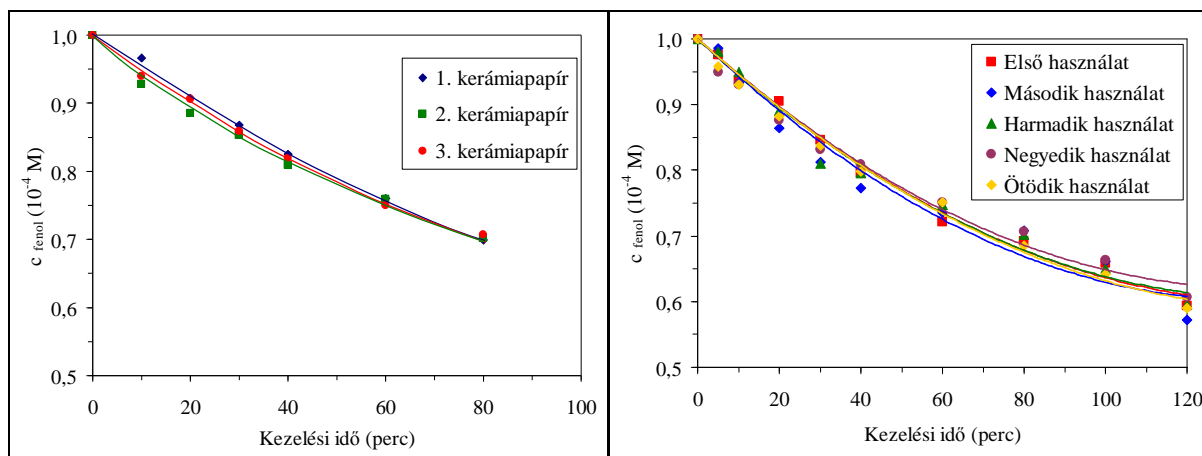
**51. ábra**

*Titán(IV)-etoxiddal rögzített titán-dioxid részecskéket tartalmazó kerámiapapír SEM képe*

A kidolgozott módszer egy olyan egyszerű immobilizálási technika, mellyel tetszőleges minőségű (akár látható fényre is aktív, adalékolt) kristályos  $\text{TiO}_2$ -ot tudunk rögzíteni (akár nagy felületeken is) egy olyan rétegbe ágyazva, mely ellenáll az UV sugárzásnak, és szervesetlen, vagyis nem roncsolja a gerjesztett fotokatalizátor, szemben a szerves rögzítő anyagokkal.

### 5.8.2. Reprodukálhatóság, és tartósság

Annak vizsgálatára, hogy mennyire reprodukálható az előállított titán-dioxiddal impregnált kerámiapapír minősége, egymást követő napokon készítettünk 3 immobilizált Aeroxide P25 titán-dioxiddal bevont kerámiapapírt, majd fenol fotokatalitikus oxidációjával (52. ábra) jellemeztük azok fotokatalitikus aktivitását (UV megvilágítás). A három kerámiapapírral végzett kísérletek során felvett bomlásgörbék nagyon hasonlóak. Az elbomlott fenol mennyiségében < 1% eltérést mértünk, ami kiváló reprodukálhatóságot igazol.



52. ábra

*Immobilizált fotokatalizátorral bevont kerámiapapír minőségének reprodukálhatósága (balra),  
Fotokatalitikus aktivitás tartósságának jellemzése (jobbra)*

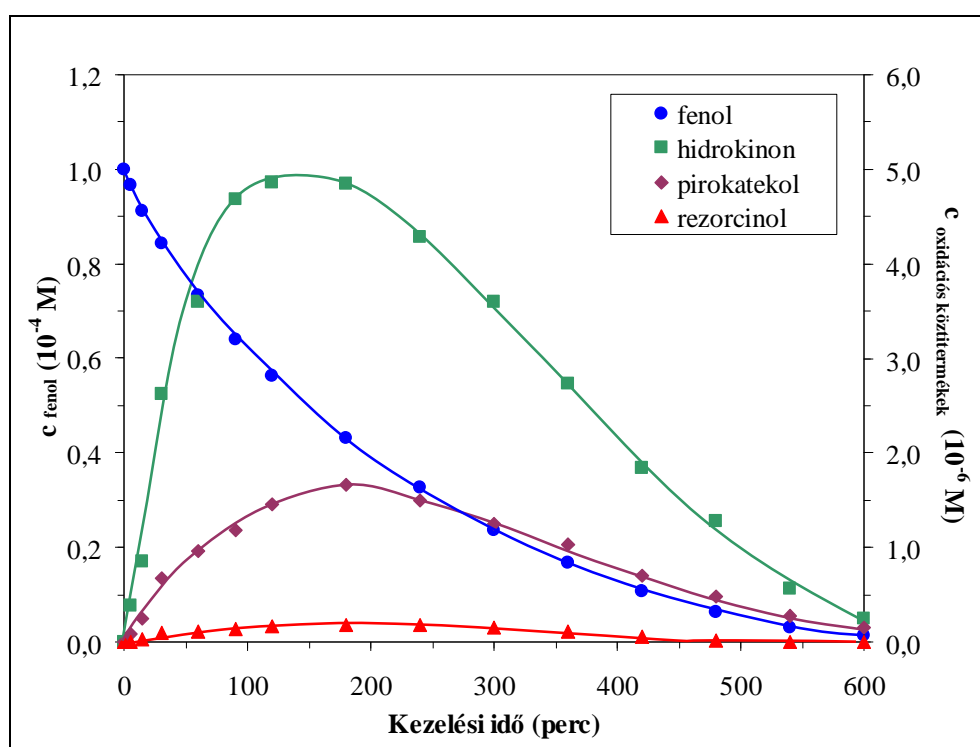
Az immobilizált fotokatalizátorral bevont kerámiapapír fotokatalitikus aktivitásának időbeni változásának/állandóságának vizsgálatára ugyanazzal a kerámiapapírral egymás után ötször végeztük el fenol-oldat fotokatalitikus oxidációját (120 perces kísérletek, UV megvilágítás). Az egyes kísérletek között a kerámiapapírt 24 órára UV megvilágítás alá helyeztük a felületen adszorbeálódott fenol, illetve a keletkező bomlástermékek teljes lebontásának érdekében. A fenol mennyisége azonos ütemben csökkent az 5 egymást követő kísérletben (52. ábra). Ezzel igazoltuk a rögzítés tartósságát (megjegyzendő, hogy vizuálisan sem lehetett lesodródó részecskéket észrevenni).

Jelen bekezdésben megint csak vállalva a negatív eredményeket is, be kell hogy számoljak arról, hogy elkövettem az alábbi „hibát” is: nem elégedtem meg a tartósságnak az előzőekben bemutatott kísérletekkel való igazolásával, hanem további 24 órán át keringtettem vizet a fotokatalizátorral bevont kerámiapapír felületén, és szembesültem a vízben (csekély mennyiségben) megjelenő lesodródó részecskék jelenlétével. A 24 órás igénybevételt követően újra lemértem a fenol fotokatalitikus oxidációjának a sebességét, és egy 23 %-os csökkenést

figyeltem meg a kezdeti bomlássebességet illetően. Ezen eredmények figyelembevételével le kell vonnom a következtetést, hogy a kidolgozott fotokatalizátor immobilizálási módszer kiválóan alkalmas fotokatalizátorok tartósságának vizsgálatára, illetve viszonylag kisebb mechanikai hatásnak kitett öntisztuló/levegőtisztító hatású felületek kialakítására, ugyanakkor a vízkezelésben korlátozottak a felhasználási lehetőségei. Például ivóvíz előállításra alkalmas lehet egy olyan berendezésben, mely kevésbé szennyezett vizek mikrobiológiai, illetve nyomszennyeződéseit távolítja el napfény hasznosításával. Ebben az esetben a fotokatalitikusan aktív felületet pár naponta érdemes cserélni.

### 5.8.3. Oxidációs köztitermékek

A  $10^{-4}$  M-os fenol oldat fotokatalitikus oxidációját (UV megvilágítás; immobilizált Aeroxide P25) egy kísérlet során 8 órán át követtük nyomon egészen addig, míg a fenol teljesen elbomlott (vagyis amíg a koncentrációja a detektálási határ alá csökkent). A kísérlet során vett mintákban meghatároztuk a keletkező fő köztitermékek (hidrokinon, pirokatekol, rezorcinol) koncentrációját is, és megállapítottuk hogy ezen szennyezők is csaknem teljesen lebomlottak a 8 órás kezelés során (**53. ábra**).



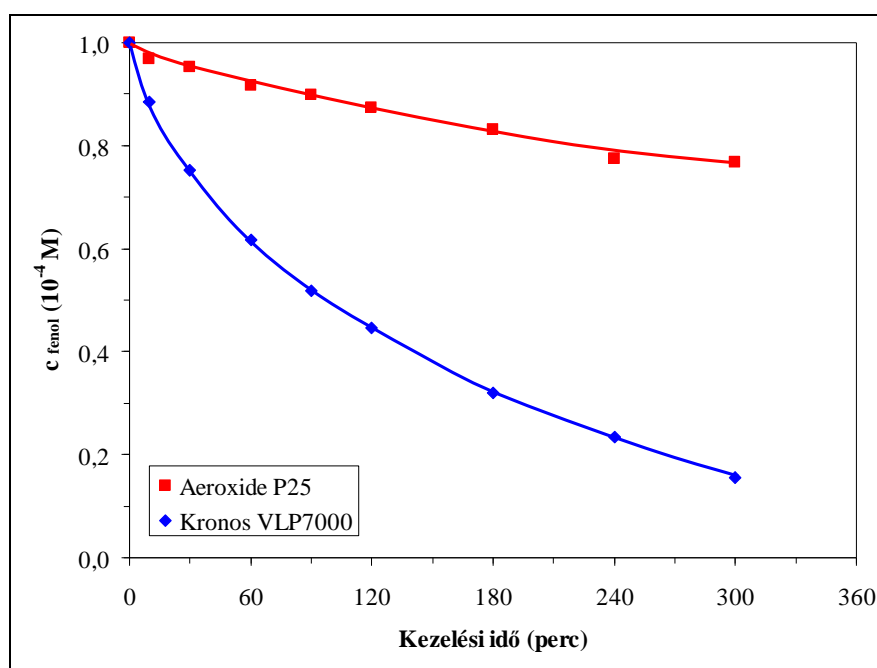
**53. ábra**

*Fenol fotokatalitikus oxidációja során keletkező fő köztitermékek*



#### 5.8.4. Kísérletek látható fénnel (VIS) való megvilágítással

A korábban bemutatott látható fénnel végzett, szuszpenziós fotokatalitikus kísérletek eredményei alapján a fenol lebontásában kiemelkedő hatékonyságot mutatott a Kronos VLP7000 titán-dioxid. Annak demonstrálására, hogy a bemutatott rögzítési módszerrel lehetőségünk van kedvező tulajdonságokkal bíró titán-dioxiddal bevont felület kialakítására, vizsgáltuk fenol fotokatalitikus oxidációjának a sebességét látható fénnel gerjesztve az immobilizált Aeroxide P25 illetve Kronos VLP7000 titán-dioxidokat. A kísérlet eredménye (**54. ábra**) jól prezentálja, hogy mennyivel hatékonyabb (VIS megvilágítás esetén) a „Kronos” által fejlesztett, adalékolt  $\text{TiO}_2$ .



**54. ábra**

*Fenol fotokatalitikus oxidációja (VIS megvilágítás; immobilizált fotokatalizátorok)*

Megjegyzendő továbbá, hogy Aldrich rutilt immobilizálva a kerámiapapíron *E. coli* baktériummal szennyezett vízben sikerült jelentős csökkenést kimutatni az élő sejtek számában (6 órás VIS megvilágítás során a vízre jellemző 10000 CFU/mL érték 60 CFU/mL-re csökkent).

#### 5.8.5. Szabadtéri kísérletek

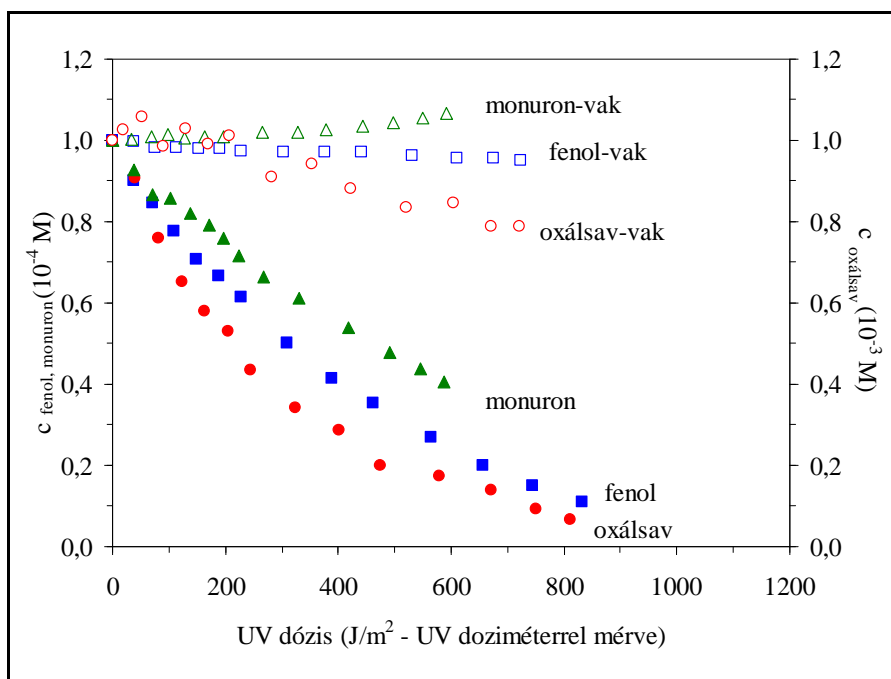
A méretnövelés („scale-up”) demonstrálására, a 0,5 L víz kezelésének vizsgálatára alkalmas rögzített ágyas áramlásos reaktor mintájára készítettünk egy nagylaboratóriumi méretű fotoreaktort is (**55. ábra**) melyben akár 10-50 L víz is kezelhető. A reaktorban elhelyezett 28 cm×120 cm-es fotokatalitikusan aktív felület fénycsőekkel, és napfénnel is gerjeszthető.



**55. ábra**

*Nagylaboratóriumi méretű rögzített ágyas áramlásos fotoreaktor (UV fénycsöveket, illetve napfényt felhasználva a fotokatalizátor gerjesztéséhez)*

Demonstrációs jelleggel 10 L  $10^{-4}$  M-os fenol, illetve monuron oldatok, valamint  $10^{-3}$  M-os oxálsav oldat fotokatalitikus tisztítását végeztük el napsütéses nyári napokon, a napfényre hagyva a fotokatalizátor gerjesztését. A kerámiapapíron az 5.6. fejezetben részletezett szabadtéri kísérletek eredményeit figyelembe véve Aeroxide P25 fotokatalizátort immobilizáltunk. A 4 órás kezelések alatt az adott szennyeződések koncentrációját 60-95%-al sikerült csökkenteni (**56. ábra**).



**56. ábra**

*Szabadtéri kísérletek ( $10^{-4}$  M-os fenol illetve monuron, valamint  $10^{-3}$  M-os oxálsav fotokatalitikus oxidációja;  $V=10$  L)*

Ugyancsak demonstrációs jelleggel készítettem egy olyan víztisztító-berendezést, melynek üzemeltetéséhez csak napfényre van szükség. A kezelendő víz szerves, és mikrobiális szennyezései ártalmatlaníthatóak a napfénnel gerjesztett immobilizált fotokatalizátor felületén (20 cm×60 cm), valamint a víz keringetéséhez szükséges villamos energia előállítása is megoldható egy napelem segítségével.



**57. ábra**

*Napfénnel üzemeltethető, immobilizált fotokatalizátort alkalmazó víztisztító berendezés*

A képen látható berendezés tartalmaz egy 18 W névleges teljesítményű napelemet, egy 2 W-os vízpumpát, egy töltésszabályozót, és egy 17 Ah-s akkumulátort. Az egységek úgy lettek méretezve, hogy egy napsütéses napon a nappali időszakban termelt villamosenergia elegendő legyen a pumpa 24 órás működtetésére, valamint arra is, hogy éjszaka egy 10 W-os UV LED-sor (mely a fotokatalizátor éjszakai gerjesztését hivatott biztosítani) is üzemelni tudjon. Így a berendezés gyakorlatilag folyamatosan üzemeltethető.

## **6. ÖSSZEFOGLALÁS**

Sikerült előállítanunk jóddal, nitrogénnel, vassal, valamint nitrogénnel és kénnel adalékolt  $\text{TiO}_2$  alapú fotokatalizátorokat, továbbá arany illetve ezüst nanorészecskéket tartalmazó  $\text{TiO}_2$  alapú kompozitokat. Kifejlesztettünk egy módszert, mellyel titán-tetrabutoxid sósavas hidrolízisével, illetve alacsony hőmérsékletű ( $40\text{ }^\circ\text{C}$ ) kristályosítással előállítható nem adalékolt kis részecskeméretű ( $5,2\text{ nm}$ ), nagy fajlagos felületű ( $197\text{ m}^2/\text{g}$ ) rutil fázisú titán-dioxid (Rutil-O). Az alapfotokatalizátor különböző hőmérsékleten ( $400\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) kivitelezett kalcinálásával pedig előállítottunk egy növekvő részecskeméretű ( $12,9$ ;  $39,1$ ;  $69,3$ ;  $135$ ;  $245$  és  $290\text{ nm}$ ), rutil fázisú titán-dioxid sorozatot.

A jóddal adalékolt  $\text{TiO}_2$  szintézisének optimalizálásakor megállapítottuk, hogy a fotokatalizátor előállítása során nem érdemes  $n_I/n_{\text{Ti}}=0,5$  aránynál nagyobb mennyiségű jódsavat alkalmazni, és azt is igazoltuk, hogy ez esetben is a jódnak mindösszesen  $10\text{ }\%$ -a épül be a fotokatalizátorba. Legjobb tudomásom szerint elsőként vizsgáltuk a „csak” jóddal módosított  $\text{TiO}_2$  fertőtlenítő hatását látható fénnel való gerjesztés esetében. Fotokatalitikus kísérletekkel igazoltuk, hogy mind fenol, mind *E. coli* modellszennyezők kiemelkedő hatékonysággal ártalmatlaníthatóak ezzel a fotokatalizátorral. Ugyanakkor azt is megállapítottuk, hogy megvilágítás hatására a felületen lévő  $\text{I}^-$  ionokból elemi jód képződik, ami hozzájárulhat a kiemelkedő hatékonysághoz, az ESR mérésekkel igazolt  $\text{OH}^\bullet$  képződésen túl. Ezzel fel szeretném hívni a figyelmet arra, hogy érdemes vizsgálni az esetleges nem katalitikus folyamatokhoz köthető hatásokat is egy-egy fotokatalizátor vizsgálatakor.

Az elvégzett fotokatalitikus kísérletek eredményeivel felhívtuk a figyelmet arra, hogy a látható fény elnyelése nem feltétlenül jelent látható fénnel való gerjeszthetőséget. 4 saját készítésű titán-dioxid ( $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NS}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-N}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-I}$ ) és a kereskedelmi forgalomban kapható  $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$  is nagyobb hatékonysággal bontotta a fenolt látható fénnel való gerjesztéskor, mint az Aeroxide P25, ugyanakkor csak a  $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$  mutatott nagyobb hatékonyságot, mint a nem adalékolt Aldrich rutil, ami viszont *E. coli* fotokatalitikus inaktiválásában is kiemelkedő hatékonyságot mutatott, annak ellenére, hogy nem tartalmaz módosító elemet. Ezzel felhívtuk a figyelmet arra, hogy méltatlanul hanyagolt a kutatásokban a rutil kristályfázis.

Az ESR mérések eredményeiből levonható a következtetés, hogy azok a fotokatalizátorok mutatnak fertőtlenítő hatást, melyek látható fénnel történő megvilágítás hatására termelnek hidroxil-gyököt, míg azok a fotokatalizátorok melyeken nem képződik  $\text{OH}^\bullet$ , fertőtlenítő hatással sem rendelkeznek. A  $\text{TiO}_2\text{-AR}$  fotokatalizátoron mértük a legnagyobb  $\text{OH}^\bullet$  fejlődést, és ez párhuzamba állítható kiemelkedő fertőtlenítő hatásával. A  $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$

fotokatalizátor nem mutatott fertőtlenítő hatást, ami megmagyarázható az  $\text{OH}\cdot$  képződés hiányával. Rendkívül kiemelkedő „fenolbontó-képessége” a látható fény elnyelésén túl nagy fajlagos felületével, illetve szingulett oxigén képződésével magyarázható. Az Aeroxide P25 fotokatalizátoron viszonylag alacsony az  $\text{OH}\cdot$  képződés, és ennek megfelelően viszonylag kicsiny fertőtlenítőhatás, és „fenolbontó képesség” jellemzi (látható fénnel való gerjesztéskor). A  $\text{TiO}_2\text{-N}$  fotokatalizátor esetében nem képződött kimutatható mennyiségben sem  $\text{OH}\cdot$  gyök, sem,  $^1\text{O}_2$ , sem  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . A viszonylag nagy „fenolbontó képessége” nagy fajlagos felületéhez köthető, mely lehetővé teszi, hogy jelentős szerephez jusson a fenol „lyukkal” való közvetlen oxidációja.

A látható fénnel való gerjeszthetőség vizsgálatánál, a  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -os fényszűrővel végzett kísérletek során, a 400-420 nm közötti fényintenzitás visszaszorításával 3 fotokatalizátor ( $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P25-Ag}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-TP-S201}$ ; melyek a korábbi  $\text{NaNO}_2$ -es fényszűrő esetén 1 óra alatt fertőtlenítették a kezelt vizet) teljesen elvesztette fertőtlenítő hatását. Illetve a további két fotokatalizátor ( $\text{TiO}_2\text{-AR}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-I}$ ) hatékonysága is jelentősen csökkent. Ezen eredményekkel felhívtuk a figyelmet arra, hogy öntisztuló/levegőtisztító hatású beltéri falfelületek kialakítása során a hatékonyság szempontjából kritikus kérdés az adott helyiségben alkalmazott megvilágítás 400-420 nm közötti fényintenzitása.

A rutil fázisú titán-dioxidok DRS spektrumai alapján megállapítottuk, hogy a kalcinálási hőmérséklet emelésével, és az így bekövetkező részecskeméret növekedéssel a fényelnyelés egyre inkább eltolódott a látható fény hullámhossztartományába, ami magyarázatot ad a felületegységre jutó fotokatalitikus aktivitás növekedésére. Megállapítottuk, hogy a saját készítésű Rutil (jele: RHSE-900), és az Aldrich rutil nagyon hasonló anyagszerkezeti tulajdonságokkal bír (megegyező fajlagos felület ( $\sim 3\text{m}^2/\text{g}$ ), hasonló részecskeméret, -méreteloszlás, -alak, valamint a fényelnyelés (DRS) is csaknem teljesen megegyezik), mégis jelentős különbség van a két rutil fázisú  $\text{TiO}_2$  fotokatalitikus aktivitása között. Az XPS mérések alapján a rutil kristályfázis esetében (látható fényt alkalmazva a fotokatalizátor gerjesztéséhez) nincs kiemelkedő jelentősége a fotokatalitikus aktivitás szempontjából a Rutil-RHSE-900 fotokatalizátorban megjelenő  $\text{Ti}^{3+}$ -nak illetve az említett alacsony kötési energiájú oxigénformának (szemben az anatáz fázissal, UV megvilágítás esetén). Az Aldrich rutil kiemelkedő aktivitását az IR mérésekkel igazolt, a felületen lévő  $\text{Ti-O-O-Ti}$  csoportokkal magyaráztuk, ami egy elektrofil felületet jelent, ahonnan az adszorbeálódott oxigén könnyebben befoghat egy elektront elindítva ezzel a gyökös folyamatokat.

Az egyes fotoreaktorokban alkalmazott megvilágítások fényintenzitásának jellemzése során igazoltuk, hogy a zöld hullámhossztartományban már csak extrém nagy rétegvastagsággal

bíró fotoreaktorok esetén alkalmazható a vas-oxalát aktinometria a fényintenzitás meghatározására, illetve már a kék hullámhossztartományban is célszerű tömény (0,15 M-os) vas-oxalát oldatot alkalmazni a teljes fényelnyelés biztosítása érdekében. A kiszámolt kvantumhasznosítási tényezők alapján a leghatékonyabb fotokatalizátoron is mindösszesen 1,2 %-os hatékonysággal bomlott a fenol az UV tartományban. Megállapítottuk, hogy a nem adalékolt anatáz fázisú titán-dioxidok UV aktivitása jelentős mértékben nagyobb, mint az adalékolt vagy rutil fázisú titán-dioxidoké. A különbség olyan jelentős, hogy ez utóbbi fotokatalizátorok a látható fénnel való gerjeszthetőségük ellenére is kevésbé hatékonyak napfénnel történő gerjesztés esetén, még úgy is, hogy a napfény látható intenzitása körülbelül 10-szerese az UV intenzitásnak. Megjegyzendő azonban, hogy beltéri alkalmazások esetén továbbra is lényeges szempont a fotokatalizátorok látható fénnel való gerjeszthetősége. Ezen eredményekkel felhívom a figyelmet arra, hogy amennyiben a kutatás célja a napfény hatékonyabb hasznosítása, akkor fontos a fotokatalizátorok UV aktivitását is jellemezni. Ugyanakkor azt is meg kell jegyezni, hogy beltéri alkalmazás esetén elsődleges szempont a fotokatalizátor látható fényben mutatott aktivitása, az UV fény hiányának következtében.

Sikerült kidolgoznunk egy olyan rögzítési módszert, mellyel kristályos (vagy akár adalékolt)  $\text{TiO}_2$  nanorészecskéket tudunk immobilizálni arra alkalmas felületeken, úgy hogy a fotokatalizátorok megőrzik aktivitásukat. A kidolgozott rögzítési módszer olyan rétegbe ágyazza a részecskéket, mely ellenáll az UV fénynek, és a gerjesztett fotokatalizátor részecskék okozta oxidatív hatásnak. A kialakított fotokatalitikusan aktív felület megőrizte a fotokatalitikus aktivitását az  $5 \times 2$  órás fotokatalitikus kísérletek során (ugyanakkor megjegyzendő, hogy hosszabb igénybevételkor a víz tartós mechanikai hatásának következtében megindul a részecskék lesodródása). Szabadtéri kísérletekkel igazoltuk, hogy a kialakított felület alkalmas vízben jelen lévő szennyezések fotokatalitikus ártalmatlanítására napfénnel történő gerjesztéskor is, és készítettünk egy olyan víztisztító-berendezést, melynek üzemeltetése teljesen a napfényre bízható.

## **7. SUMMARY**

Many TiO<sub>2</sub> based photocatalysts were successfully synthesized, e.g. doped with iodine, nitrogen, iron or nitrogen/sulfur, and TiO<sub>2</sub> nanocomposites, containing gold or silver nanoparticles. A method was developed for the synthesis of nanosized (5.2 nm), non-doped rutile (Rutile-O) with high specific surface area (197 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), by the hydrolysis of titanium(IV) butoxide in HCl solution and crystallization in a water bath at low temperature (40 °C). A series of rutiles with increasing particle size (12.9, 39.1, 69.3, 135, 245 and 290 nm) were produced by the calcination of Rutile-O at different temperatures (400-1000 °C).

During the optimization of the synthesis of iodine-doped TiO<sub>2</sub>, it was concluded that it is not necessary to apply an iodine/titanium ratio higher than  $n_I/n_{Ti}=0.5$ . It was determined that in this case only 10% of iodine was incorporated into the photocatalyst. To the best of my knowledge this is the first reported study of the disinfection efficiency of solely iodine-doped TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. Photocatalytic experiments verified that the model contaminants (phenol and *E. coli*) could be degraded with high efficiency by this photocatalyst. However, it was also concluded that some elemental iodine was produced by the irradiated TiO<sub>2</sub>, from the I content of the surface of the TiO<sub>2</sub>-I sample. The high photocatalytic performance of this TiO<sub>2</sub> may be partially a consequence of the formation of elemental iodine at very low concentrations, and of photocatalytically generated OH• radicals, which were detected by ESR measurements. These results indicate that it is important to investigate possible effects that can not be linked to photocatalytic processes.

The investigations of the photocatalytic performances revealed that the absorption of visible light does not necessarily mean that the photocatalyst can be activated by absorbed visible light. Four home-made titanium dioxides (TiO<sub>2</sub>-Fe, TiO<sub>2</sub>-N,S, TiO<sub>2</sub>-N, TiO<sub>2</sub>-I) and commercial Kronos VLP7000 titanium dioxide demonstrated higher efficiency for phenol degradation (in the case of visible light irradiation) than the well-known reference Aeroxide P25, but only VLP7000 exhibited a better performance than that of non-doped Aldrich rutile, which was also highly efficient for killing *E. coli* bacteria, despite not containing any modifying element. The rutile crystal phase is therefore unjustifiably neglected in research on visible light-activated photocatalytic processes.

ESR measurements indicated that titanium dioxides that generated OH• radicals also possessed a disinfection property (in the case of visible light irradiation), and those which were unable to produce OH• radicals had no disinfection ability. Aldrich rutile displayed the highest OH• radical generation rate in parallel with an outstanding disinfection property. The fact that the photocatalyst TiO<sub>2</sub>-VLP7000 lacked disinfection properties may be explained by the

absence of  $\text{OH}\cdot$  generation. Its high phenol decomposition efficiency can be linked (over the good visible light absorption) to the high specific surface area and singlet oxygen production. Aeroxide P25 exhibited relatively low  $\text{OH}\cdot$  generation, and therefore a relatively low disinfection ability and low phenol decomposition efficiency (in the case of visible light irradiation). No  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}_2\cdot^-$  or singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) generation was observed on home-made  $\text{TiO}_2\text{-N}$ . This means that phenol degradation occurred via the reaction involving the hole on the surface, and the relatively high efficiency is most likely due to the large specific surface area.

During the investigation of visible light activity,  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P25-Ag}$  and Sumitomo titanium dioxide ( $\text{TiO}_2\text{-TP-S201}$ ) sterilized water in 1 h at  $\lambda > 400$  nm. However, these photocatalysts lost their disinfection property when  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  light cut-off filtration was applied ( $\lambda > 420$  nm).  $\text{TiO}_2\text{-AR}$  and  $\text{TiO}_2\text{-I}$ , which have high disinfection abilities, also showed much lower efficiency with this type of light filtration. These results highlighted that the intensity of commercially available lamps in the wavelength range 400-420 nm is crucial to apply effectively the photocatalysts for indoor air/surface cleaning.

The DR spectra of rutile phased titanium dioxides indicated that higher calcination temperature (which resulted in larger particles) caused a light absorption shift into the visible region, which may explain the significantly increased surface-normalized photocatalytic performance (estimated via the photocatalytic oxidation of phenol under visible light irradiation) of the calcined  $\text{TiO}_2\text{-s}$ . We concluded that the laboratory-made Rutile-RHSE-900 and Aldrich rutile have very similar properties (same specific surface area ( $\sim 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), similar particle size and size distribution, similar morphology and light absorption), but differ significantly in photocatalytic efficiency (for either phenol decomposition or disinfection). It emerged from XPS measurements that the presence of  $\text{Ti}^{3+}$  and low-binding-energy oxygen on rutile does not enhance the photocatalytic performance (under visible light irradiation), in contrast with the case of UV-irradiated anatase. The IR measurements revealed that Aldrich rutile has an oxygen-rich surface (Ti-O-O-Ti entities), which could be electrophilic. This “peroxidized” surface can attract electrons, which can readily be captured by molecular oxygen, resulting finally in higher radical generation. This might explain the high photocatalytic activity of this type of  $\text{TiO}_2$ .

The investigation of the light intensity of different light sources confirmed that, on green light irradiation iron oxalate actinometry can be applied for light intensity measurements only with photoreactors of extremely large layer thickness. Moreover on blue light irradiation, only relatively concentrated (0.15 M) iron oxalate solution gave correct results with total light absorption. On UV irradiation the highest estimated apparent quantum yield was 1.2%. The



excitability of non-doped  $\text{TiO}_2$ -s (especially anatase) was much higher in the UV range than that of doped  $\text{TiO}_2$  or rutile. The difference is so high that doped or rutile phased  $\text{TiO}_2$  are much less active in the case of solar irradiation (despite the visible light activity of these titanium dioxides), even though the light intensity is 10 times higher in the visible range than in the UV range. These results draw attention to the importance of the UV activity of photocatalysts, when the aim is to develop a photocatalyst with larger solar light utilization. It should be noted that, in the case of indoor applications, only visible light activity is important, because of the absence of UV photons.

A simple immobilization technique was developed to fix precrystallized (or even doped) semiconductor nanoparticles on surfaces via an amorphous  $\text{Ti(IV)}$  oxide-hydroxide layer, which is not sensitive to UV irradiation or to the reactive radicals produced by activated  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. The durability was confirmed in photocatalytic experiments in which the rate of phenol decomposition remained constant throughout five 2-h cycles on the same  $\text{TiO}_2$ -coated ceramic paper. However on much longer utilization, removal of the particles began, because of the persistent mechanical action of the flowing water. Outdoor solar experiments were carried out to demonstrate that organic contaminants can be decomposed by solar light with the immobilized  $\text{TiO}_2$ , and a pilot-scale photoreactor was produced which requires only solar light for the purification of contaminated water.

## **KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS**

Mérhetetlenül hálás vagyok mindazoknak, akik lehetővé tették, hogy ez a munka elkészüljön. Elsősorban témavezetőmnek, Dombi Andrásnak, hogy immáron 8. éve (másodéves hallgató korom óta) támogat engem szakmailag, és barátilag egyaránt. Ugyancsak rengeteg elméleti és gyakorlati segítséget kaptam másik témavezetőmtől Mogyorósi Károlytól. Elsősorban nekik tartozom hálával az elmúlt nyolc évnyi kutatómunkáért, és az elért eredményekért. De köszönet illeti a kutatócsoport valamennyi tagját, mert mindig igazi csapatként támogattuk egymást, és soha nem sajnáltuk az időt egymás nehézségeinek a megoldására.

Hálás köszönettel tartozom Manczinger Lászlónak, valamint Lele Máriának a fertőtlenítő hatás vizsgálatával kapcsolatos rendkívül értékes elméleti, és gyakorlati segítségnyújtásukért.

Köszönet illeti Forró Lászlót, és Andrzej Sienkiewiczet az ESR mérésekkel kapcsolatos segítségnyújtásukért.

Hálával tartozom szerető páromnak, családomnak és barátaimnak is, akiknek a támogatása nélkül ugyancsak nem születhetett volna meg ez a munka.

Végül hálás vagyok valamennyi pénzügyi támogatónak, amelyek az elmúlt nyolc évben biztosították a labor működését és felszerelését; az eredményeim konferenciákon való bemutatását és megvitatását, valamint a megélhetésemet:

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Az elmúlt nyolc évben a kutatócsoport működését az alábbi pályázatok tették lehetővé: NKTH OTKA CK 80193; TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005; TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012; Svájci Alap (SH7/2/20).

## **IRODALOMJEGYZÉK**

- [1] Dombi András, MTA Doktori Értekezés - Vizekben és levegőben előforduló szerves szennyezők lebontása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal. Szegedi Tudományegyetem, Szeged, 2006.
- [2] Ilisz István, Doktori (Ph.D.) Értekezés - Vizek szerves mikroszennyezőinek fotokatalitikus oxidációja. Szegedi Tudományegyetem, Szeged, 1998.
- [3] N. Serpone, E. Pelizzetti, Photocatalysis. Fundamentals and Applications, Wiley & Sons, New York, 1989, G.A. Somorjai, Chapter 9., 255. p.
- [4] A. Fujishima, K. Honda, Nature 37 (1972) 238.
- [5] K. Hernadi, A. Dombi, G. Vereb, Z. Pap, A. Kmetyko, H. E. Nazer, K. Mogyorósi, *NANOTECHNOLOGY FOR WATER PURIFICATION - Photocatalytic Water Treatment with TiO<sub>2</sub> Nanoparticle*. BrownWalker Press: 2012.
- [6] M. Iwase, K. Yamada, T. Kurisaki, O. O. Prieto-Mahaney, B. Ohtani, H. Wakita, Appl. Catal., B 132-133 (2013) 39-44.
- [7] H. U. Lee, S. C. Lee, S. Choi, B. Son, S. M. Lee, H. J. Kim, J. Lee, Chemical Engineering Journal 228 (2013) 756-764.
- [8] M. Qamar, B. Merzougui, D. Anjum, A. S. Hakeem, Z. H. Yamani, D. Bahnemann, Catal. Today (2013).
- [9] S. Banerjee, J. Gopal, P. Muraleedharan, A. Tyagi, B. Rai, Curr. Sci. 90 (2005) 1378-1383.
- [10] M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, Journal of Physics: Condensed Matter 24 (2012) 195503.
- [11] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Catalysts 3 (2013) 36-73.
- [12] M. A. Fox, M. T. Dulay, Chem. Rev. 93 (1993) 341.
- [13] H. P. Boehm, Disc. Faraday Soc. 52 (1971) 264.
- [14] K. J. Kim, K. D. Benksten, V. D. L. J., A. J. Frank, J. Chem. Mater. 14 (2002) 1042.
- [15] Y. Hu, H.-L. Tsai, C.-L. Huang, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 691-696.
- [16] B. Ohtani, Y. Ogawa, S.-i. Nishimoto, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 3746-3752.
- [17] R. Vinu, G. Madras, Appl. Catal., A 366 (2009) 130-140.
- [18] E. Szabo-Bardos, H. Czili, A. Horvath, J Photoch Photobio A 154 (2003) 195-201.
- [19] M. K. Seery, R. George, P. Floris, S. C. Pillai, J Photoch Photobio A 189 (2007) 258-263.
- [20] K. Mogyorosi, A. Kmetyko, N. Czirbus, G. Vereb, P. Sipos, A. Dombi, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 98 (2009) 215-225.
- [21] L. Korosi, S. Papp, J. Menesi, E. Illes, V. Zollmer, A. Richardt, I. Dekany, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 319 (2008) 136-142.
- [22] H. M. Coleman, K. Chiang, R. Amal, Chemical Engineering Journal 113 (2005) 65-72.
- [23] M. Alvaro, B. Cojocar, A. A. Ismail, N. Petrea, B. Ferrer, F. A. Harraz, V. I. Parvulescu, H. Garcia, Appl. Catal., B 99 (2010) 191-197.
- [24] C. Hu, J. Guo, J. Qu, X. Hu, Langmuir 23 (2007) 4982-4987.
- [25] R. G. Nair, J. K. Roy, S. K. Samdarshi, A. K. Mukherjee, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 86 (2011) 7-13.
- [26] M. V. Dozzi, L. Prati, P. Canton, E. Selli, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 7171-7180.
- [27] G. L. Chiarello, E. Selli, L. Forni, Appl. Catal., B 84 (2008) 332-339.
- [28] Á. Veres, T. Rica, L. Janovák, M. Dömök, N. Buzás, V. Zöllmer, T. Seemann, A. Richardt, I. Dékány, Catal. Today 181 (2012) 156-162.
- [29] E. Szabó-Bárdos, B. Baja, E. Horváth, A. Horváth, J. Photochem. Photobiol., A 213 (2010) 37-45.
- [30] H. Czili, A. Horváth, Appl. Catal., B 89 (2009) 342-348.
- [31] E. Szabó-Bárdos, E. Pétervári, V. El-Zein, A. Horváth, J. Photochem. Photobiol., A 184 (2006) 221-227.

- [32] Á. Veres, J. Ménesi, Á. Juhász, O. Berkesi, N. Ábrahám, G. Bohus, A. Oszkó, G. Pótári, N. Buzás, L. Janovák, I. Dékány, *Colloid Polym Sci* 292 (2014) 207-217.
- [33] H. Yan, J. Yang, G. Ma, G. Wu, X. Zong, Z. Lei, J. Shi, C. Li, *J. Catal.* 266 (2009) 165-168.
- [34] A. Patsoura, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Appl. Catal., B* 64 (2006) 171-179.
- [35] A. Patsoura, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Catal. Today* 124 (2007) 94-102.
- [36] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas, L. Petrov, *Appl. Catal., B* 63 (2006) 266-271.
- [37] A. Vidal, A. I. Díaz, A. E. Hraiki, M. Romero, I. Muguruza, F. Senhaji, J. González, *Catal. Today* 54 (1999) 283-290.
- [38] E. Duffy, *Solar Energy* 77 (2004) 649-655.
- [39] C. Sichel, J. Blanco, S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, *J. Photochem. Photobiol., A* 189 (2007) 239-246.
- [40] A. I. Gomes, J. C. Santos, V. J. P. Vilar, R. A. R. Boaventura, *Appl. Catal., B* 88 (2009) 283-291.
- [41] D. Wu, L. Wang, X. Song, Y. Tan, *Thin Solid Films* 540 (2013) 36-40.
- [42] P. Wu, R. Xie, J. A. Imlay, J. K. Shang, *Appl. Catal., B* 88 (2009) 576-581.
- [43] J. A. Rengifo-Herrera, K. Pierzchała, A. Sienkiewicz, L. Forró, J. Kiwi, C. Pulgarin, *Appl. Catal., B* 88 (2009) 398-406.
- [44] J. A. Rengifo-Herrera, J. Kiwi, C. Pulgarin, *J. Photochem. Photobiol., A* 205 (2009) 109-115.
- [45] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 147 (2009) 1-59.
- [46] M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito, *J. Colloid Interface Sci.* 224 (2000) 202-204.
- [47] X. Li, Y. Liu, P. Yang, Y. Shi, *Particuology* 11 (2013) 732-736.
- [48] V. M. Menéndez-Flores, D. W. Bahnemann, T. Ohno, *Appl. Catal., B* 103 (2011) 99-108.
- [49] J. A. Rengifo-Herrera, C. Pulgarin, *Solar Energy* 84 (2010) 37-43.
- [50] Z. Pap, L. Baia, K. Mogyrosi, A. Dombi, A. Oszko, V. Danciu, *Catalysis Communications* 17 (2011) 1-7.
- [51] D. Dolat, S. Mozia, B. Ohtani, A. W. Morawski, *Chemical Engineering Journal* 225 (2013) 358-364.
- [52] S. S. Thind, G. Wu, A. Chen, *Appl. Catal., B* 111-112 (2012) 38-45.
- [53] A. Zaleska, P. Gorska, J. W. Sobczak, J. Hupka, *Appl. Catal., B* 76 (2007) 1-8.
- [54] M. Sathish, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, C. S. Gopinath, *Chem Mater* 17 (2005) 6349-6353.
- [55] M. Sathish, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, *Appl. Catal., B* 74 (2007) 307-312.
- [56] J. L. Gole, J. D. Stout, C. Burda, Y. B. Lou, X. B. Chen, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1230-1240.
- [57] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, *Appl. Catal., B* 42 (2003) 403-409.
- [58] S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19384-19387.
- [59] M. Mrowetz, W. Balcerski, A. J. Colussi, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17269-17273.
- [60] Z. Z. Zhang, X. X. Wang, J. L. Long, Q. A. Gu, Z. X. Ding, X. Z. Fu, *J. Catal.* 276 (2010) 201-214.
- [61] K. A. Michalow, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, M. Amberg, G. Fortunato, A. Heel, T. Graule, M. Rekas, *Catal. Today* 144 (2009) 7-12.
- [62] A. Braun, K. K. Akurati, G. Fortunato, F. A. Reifler, A. Ritter, A. S. Harvey, A. Vital, T. Graule, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 516-519.
- [63] S. K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, *Appl. Catal., A* 312 (2006) 20-26.

- [64] B. Kosowska, S. Mozia, A. W. Morawski, B. Grzmil, M. Janus, K. Kalucki, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 88 (2005) 269-280.
- [65] T. Morikawa, T. Ohwaki, K. I. Suzuki, S. Moribe, S. Tero-Kubota, *Appl. Catal., B* 83 (2008) 56-62.
- [66] Z. Pap, V. Danciu, Z. Cegléd, Á. Kukovecz, A. Oszkó, A. Dombi, K. Mogyorósi, *Appl. Catal., B* 101 (2011) 461-470.
- [67] X. Zhang, Q. Q. Liu, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 4780-4785.
- [68] R. Kun, S. Tarján, A. Oszkó, T. Seemann, V. Zöllmer, M. Busse, I. Dékány, J. Solid State Chem. 182 (2009) 3076-3084.
- [69] E. G. Bajnoczi, N. Balazs, K. Mogyorosi, D. F. Sranko, Z. Pap, Z. Ambrus, S. E. Canton, K. Noren, E. Kuzmann, A. Vertes, Z. Homonnay, A. Oszko, I. Palinko, P. Sipos, *Appl. Catal., B* 103 (2011) 232-239.
- [70] Z. Ambrus, K. Mogyorosi, A. Szalai, T. Alapi, K. Demeter, A. Dombi, P. Sipos, *Appl. Catal., A* 340 (2008) 153-161.
- [71] Z. Ambrus, N. Balazs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorosi, *Appl. Catal., B* 81 (2008) 27-37.
- [72] C. Y. Wang, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, *Chemical Communications* (2000) 1539-1540.
- [73] K. Nagaveni, G. Sivalingham, M. S. Hegde, G. Madras, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 1600-1604.
- [74] X. Hong, Z. Wang, W. Cai, F. Lu, J. Zhang, Y. Yang, N. Ma, Y. Liu, *Chem Mater* 17 (2005) 1548-1552.
- [75] S. Song, J. J. Tu, Z. Q. He, F. Y. Hong, W. P. Liu, J. M. Chen, *Appl. Catal., A* 378 (2010) 169-174.
- [76] Z. Q. He, L. Y. Zhan, F. Y. Hong, S. Song, Z. Y. Lin, J. M. Chen, M. T. Jin, *Journal of Environmental Sciences-China* 23 (2011) 166-170.
- [77] Z. Q. He, C. Wang, H. Y. Wang, F. Y. Hong, X. H. Xu, J. M. Chen, S. Song, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 595-602.
- [78] G. Veréb, L. Manczinger, A. Oszkó, A. Sienkiewicz, L. Forró, K. Mogyorósi, A. Dombi, K. Hernádia, *Appl. Catal., B* 129 (2013) 194-201.
- [79] S. Usseglio, A. Damin, D. Scarano, S. Bordiga, A. Zecchina, C. Lamberti, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2822-2828.
- [80] S. Tojo, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 14948-14954.
- [81] W. Y. Su, Y. F. Zhang, Z. H. Li, L. Wu, X. X. Wang, J. Q. Li, X. Z. Fu, *Langmuir* 24 (2008) 3422-3428.
- [82] S. Song, J. J. Tu, L. J. Xu, X. Xu, Z. Q. He, J. P. Qiu, J. G. Ni, J. M. Chen, *Chemosphere* 73 (2008) 1401-1406.
- [83] G. Liu, C. H. Sun, X. X. Yan, L. Cheng, Z. G. Chen, X. W. Wang, L. Z. Wang, S. C. Smith, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 2822-2829.
- [84] G. Liu, Z. Chen, C. Dong, Y. Zhao, F. Li, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20823-20828.
- [85] X. F. Jiang, L. Yang, P. Liu, X. Li, J. A. Shen, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 79 (2010) 69-74.
- [86] Z. Q. He, X. Xu, S. Song, L. Xie, J. J. Tu, J. M. Chen, B. Yan, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 16431-16437.
- [87] Z. Q. He, L. Xie, J. J. Tu, S. Song, W. P. Liu, Z. W. Liu, J. Q. Fan, Q. Liu, J. M. Chen, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 526-532.
- [88] Q. Zhang, Y. Li, E. A. Ackerman, M. Gajdardziska-Josifovska, H. Li, *Applied Catalysis A: General* (2011).
- [89] Q. Zhang, T. Gao, J. M. Andino, Y. Li, *Appl. Catal., B* 123-124 (2012) 257-264.

- [90] Y. Wang, J. Ren, G. Liu, P. Peng, Mater. Chem. Phys. 130 (2011) 493-499.
- [91] W. A. Wang, Q. A. Shi, Y. P. Wang, J. L. Cao, G. Q. Liu, P. Y. Peng, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 3688-3696.
- [92] H. Sun, S. Wang, H. M. Ang, M. O. Tadé, Q. Li, Chemical Engineering Journal 162 (2010) 437-447.
- [93] S. Song, C. Wang, F. Y. Hong, Z. Q. He, Q. L. Cai, J. M. Chen, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 3427-3432.
- [94] S. Song, F. Y. Hong, Z. Q. He, H. Y. Wang, X. H. Xu, J. M. Chen, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 10101-10108.
- [95] Y. Ma, J. W. Fu, X. Tao, X. Li, J. F. Chen, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 5046-5051.
- [96] G. Liu, C. H. Sun, L. Z. Wang, S. C. Smith, G. Q. Lu, H. M. Cheng, Journal of Materials Chemistry 21 (2011) 14672-14679.
- [97] S. Bagwasi, B. Tian, F. Chen, J. Zhang, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 3927-3935.
- [98] X. Li, Y. Huang, J.-F. Chen, X. Tao, Catalysis Communications 20 (2012) 94-98.
- [99] T. Shirai, T. Shimizu, K. Ohtani, Y. Zen, M. Takaya, H. Tsuchiya, Acta Biomaterialia 7 (2011) 1928-1933.
- [100] J. C. Yu, W. Ko, J. Yu, H. Yip, P. K. Wong, J. Zhao, Environ. Sci. Technol 39 (2005) 1175-1179.
- [101] K. M. Parida, N. Sahu, N. R. Biswal, B. Naik, A. C. Pradhan, J. Colloid Interface Sci. 318 (2008) 231-237.
- [102] C. Han, J. Andersen, V. Likodimos, P. Falaras, J. Linkugel, D. D. Dionysiou, Catal. Today (2014).
- [103] M. Zhou, J. Yu, J. Hazard. Mater. 152 (2008) 1229-1236.
- [104] S. Guo, S. Han, M. Haifeng, C. Zeng, Y. Sun, B. Chi, J. Pu, J. Li, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 3032-3036.
- [105] L. Körösi, I. Dékány, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 280 (2006) 146-154.
- [106] L. Körösi, A. Oszkó, G. Galbács, A. Richardt, V. Zöllmer, I. Dékány, Appl. Catal., B 77 (2007) 175-183.
- [107] C. Karunakaran, A. Vijayabalan, G. Manikandan, P. Gomathisankar, Catalysis Communications 12 (2011) 826-829.
- [108] WHO, *The world health report: making a difference, Geneva (ISBN 92 4 156198 X)*. 2000.
- [109] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, FEMS Microbiol. Lett. 29 (1985) 211-214.
- [110] J. C. Ireland, P. Klostermann, E. W. Rive, R. M. Clark, Appl. Environ. Microb, 59 (1993) 1668-1670.
- [111] W. A. Jacoby, P. C. Maness, E. J. Wolfrum, D. M. Blake, J. A. Fennell, Environ. Sci. Technol 32 (1998) 2650-2653.
- [112] G. Veréb, L. Manczinger, G. Bozsó, A. Sienkiewicz, L. Forró, K. Mogyorósi, K. Hernádi, A. Dombi, Appl. Catal., B 129 (2013) 566-574.
- [113] W. R. Haag, J. Hoigné, Chemosphere 14 (1985) 1659-1671
- [114] J. C. Ireland, J. Valinieks, Chemosphere 25 (1992) 383-396
- [115] A. Vohra, D. Y. Goswami, D. A. Deshpande, S. S. Block, Appl. Catal., B 64 (2006) 57-65.
- [116] D. Gummy, A. Rincon, R. Hajdu, C. Pulgarin, Solar Energy 80 (2006) 1376-1381.
- [117] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Photochem. Photobiol., A 106 (1997) 51-56
- [118] M. Cho, H. Chung, W. Choi, J. Yoon, Water Res. 38 (2004) 1069-1077.
- [119] P. S. M. Dunlop, J. A. Byrne, N. Manga, B. R. Eggins, J. Photochem. Photobiol., A 148 (2002) 355-363.

- [120] J. A. Herrera-Melian, J. M. D. Rodriguez, A. V. Suarez, E. T. Rendon, C. V. d. Campo, J. Arana, J. P. Pena, *Chemosphere* 41 (2000) 323-327.
- [121] S. Malato, J. Blanco, D. C. Alarcón, M. I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak, *Catal. Today* 122 (2007) 137-149.
- [122] O. K. Dalrymple, E. Stefanakos, M. A. Trotz, D. Y. Goswami, *Appl. Catal., B* 98 (2010) 27-38.
- [123] A. Rincon, *Appl. Catal., B* 51 (2004) 283-302.
- [124] K. Kühn, *Chemosphere* 53 (2003) 71-77.
- [125] E. A. Kozlova, A. S. Safatov, S. A. Kiselev, V. Y. Marchenko, A. A. Sergeev, M. O. Skarnovich, E. K. Emelyanova, M. A. Smetannikova, G. A. Buryak, A. V. Vorontsov, *Environ. Sci. Technol* 44 (2010) 5121-5126.
- [126] V. Krishna, S. Pumprueg, S. Lee, J. Zhao, W. Sigmund, B. Koopman, B. Moudgil, *Process Safety and Environmental Protection* 83 (2005) 393-397.
- [127] A. K. Benabbou, Z. Derriche, C. Felix, P. Lejeune, C. Guillard, *Appl. Catal., B* 76 (2007) 257-263.
- [128] C. Sichel, J. Tello, M. de Cara, P. Fernández-Ibáñez, *Catal. Today* 129 (2007) 152-160.
- [129] C. Guillard, T. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, P. Lejeune, *C. R. Chim.* 11 (2008) 107-113.
- [130] D. M. A. Alrousan, P. S. M. Dunlop, T. A. McMurray, J. A. Byrne, *Water Res.* 43 (2009) 47-54.
- [131] L. Caballero, K. A. Whitehead, N. S. Allen, J. Verran, *J. Photochem. Photobiol., A* 202 (2009) 92-98.
- [132] F. Chen, X. Yang, Q. Wu, *Environ. Sci. Technol* 43 (2009) 4606-4611.
- [133] R. van Grieken, J. Marugán, C. Sordo, P. Martínez, C. Pablos, *Appl. Catal., B* 93 (2009) 112-118.
- [134] C. Karunakaran, G. Abiramasundari, P. Gomathisankar, G. Manikandan, V. Anandi, *J. Colloid Interface Sci.* 352 (2010) 68-74.
- [135] P. Wu, J. A. Imlay, J. K. Shang, *Biomaterials* 31 (2010) 7526-7533.
- [136] C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán, B. Moreno, *Catal. Today* 161 (2011) 133-139.
- [137] T. Saito, T. Iwase, J. Horie, T. Morioka, *J. Photochem. Photobiol., B* 14 (1992) 369-379.
- [138] Y. W. Cheng, R. C. Y. Chan, P. K. Wong, *Water Res.* 41 (2007) 842-852.
- [139] N. P. Huang, M. H. Xu, C. W. Yuan, R. R. Yu, *J. Photochem. Photobiol., A* 108 (1997) 229-233.
- [140] Z. X. Lu, L. Zhou, Z. L. Zhang, W. L. Shi, Z. X. Xie, H. Y. Xie, D. W. Pang, P. Shen, *Langmuir* 19 (2003) 8765-8768.
- [141] I. L. Stefan, F. Irwin, *IUBMB Life* 48 (1999) 157-161.
- [142] A. Carlioz, D. Touati, *EMBO J.* 5 (1986) 623-630.
- [143] Q. Li, M. Page, B. J. Marinas, J. K. Shang, *Environ. Sci. Technol* 42 (2008).
- [144] U. Černigoj, U. L. Štangar, P. Trebše, *J. Photochem. Photobiol., A* 188 (2007) 169-176.
- [145] J. M. Kwon, Y. H. Kim, B. K. Song, S. H. Yeom, B. S. Kim, J. B. Im, *J. Hazard. Mater.* 134 (2006) 230-236.
- [146] F. Méndez-Arriaga, M. I. Maldonado, J. Gimenez, S. Esplugas, S. Malato, *Catal. Today* 144 (2009) 112-116.
- [147] A. R. Khataee, M. Fathinia, S. W. Joo, *Spectrochim. Acta A* 112 (2013) 33-45.
- [148] C. Martínez, S. Vilariño, M. I. Fernández, J. Faria, M. C. L., J. A. Santaballa, *Appl. Catal., B* 142-143 (2013) 633-646.
- [149] A. L. Giraldo, G. A. Peñuela, R. A. Torres-Palma, N. J. Pino, R. A. Palominos, H. D. Mansilla, *Water Res.* 44 (2010) 5158-5167.
- [150] H. Kominami, H. Kumamoto, Y. Kera, B. Ohtani, *Appl. Catal., B* 30 (2001) 329-335.
- [151] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, J.-M. Herrmann, *Appl. Catal., B* 46 (2003) 319-332.

- [152] K. V. S. Rao, A. Rachel, M. Subrahmanyam, P. Boule, *Appl. Catal.*, B 46 (2003) 77-85.
- [153] K. V. S. Rao, M. Subrahmanyam, P. Boule, *Appl. Catal.*, B 49 (2004) 239-249.
- [154] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Mirzamohammady, B. Vahid, B. Behnajady, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 508-513.
- [155] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahra, M. Bouchy, *Dyes Pigments* 49 (2001) 117-125.
- [156] S. Naskar, S. A. Pillay, M. Chanda, *J. Photochem. Photobiol.*, A 113 (1998) 257-264.
- [157] M. E. Fabiyi, R. L. Skelton, *J. Photochem. Photobiol.*, A 132 (2000) 121-128.
- [158] Z. Zainal, L. K. Hui, M. Z. Hussein, Y. H. Taufiq-Yap, A. H. Abdullah, I. Ramli, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 113-120.
- [159] P. Atheba, D. Robert, A. Trokourey, D. Bamba, J. V. Weber, *Water Sci. Technol.* 60 (2009) 2187-2193.
- [160] J. Fenoll, P. Flores, P. Hellín, C. M. Martínez, S. Navarro, *Chem. Eng. J.* 204-206 (2012) 54-64.
- [161] N. Mahmoodi, M. Arami, N. Limaee, K. Gharanjig, F. Nourmohammadian, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 797-806.
- [162] M. G. Antoniou, D. D. Dionysiou, *Catal. Today* 124 (2007) 215-223.
- [163] S. N. Hosseini, S. M. Borghei, M. Vossoughi, N. Taghavinia, *Appl. Catal.*, B 74 (2007) 53-62.
- [164] A. Rachel, B. Lavedrine, M. Subrahmanyam, P. Boule, *Catal. Commun.* 3 (2002) 165-171.
- [165] D. Gurny, A. Rincon, R. Hajdu, C. Pulgarin, *Sol. Energy* 80 (2006) 1376-1381.
- [166] A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, S. A. Rashid, *Applied Catalysis A: General* 389 (2010) 1-8.
- [167] R. L. Pozzo, M. A. Baltanfis, A. E. Cassano, *Catal. Today* 39 (1997) 219-231.
- [168] G. S. Shepharda, Sonja Stockenström, David de Villiers, W. J. Engelbrecht, G. F. S. Wessels, *Water Res.* 36 (2002) 140-146.
- [169] L. L. P. Lim, R. J. Lynch, S. I. In, *Applied Catalysis A: General* 365 (2009) 214-221.
- [170] J.-M. Lee, M.-S. Kim, B.-W. Kim, *Water Res.* 38 (2004) 3605-3613.
- [171] M. Noorjahan, M. Pratap Reddy, V. Durga Kumari, B. Lavédrine, P. Boule, M. Subrahmanyam, *J. Photochem. Photobiol.*, A 156 (2003) 179-187.
- [172] G. Balasubramanian, D. Dionysiou, M. Suidan, I. Baudin, J. Laine, *Appl. Catal.*, B 47 (2004) 73-84.
- [173] Z. Ding, X. J. Hu, G. Q. Lu, P. L. Yue, P. F. Greenfield, *Langmuir* 16 (2000) 6216-6222.
- [174] V. Brezova, A. Blazkova, M. Breznan, P. Kottas, M. Ceppan, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60 (1995) 788-794.
- [175] S. Ko, P. D. Fleming, M. Joyce, P. Ari-Gur, *Mater. Sci. Eng.*, B 164 (2009) 135-139.
- [176] C. Navntoft, P. Araujo, M. I. Litter, M. C. Apella, D. Fernandez, M. E. Puchulu, M. D. V. Hidalgo, M. A. Blesa, *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme* 129 (2007) 127-134.
- [177] J. Rodriguez, C. Jorge, P. Zuniga, J. Palomino, P. Zanabria, S. Ponce, J. L. Solis, W. Estrada, *Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme* 132 (2010).
- [178] S. Ko, J. Pekarovic, P. D. Fleming, P. Ari-Gur, *Mater. Sci. Eng.*, B 166 (2010) 127-131.
- [179] H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Chemosphere* 50 (2003) 79-83.
- [180] C. Akly, P. A. Chadik, D. W. Mazyck, *Appl. Catal.*, B 99 (2010) 329-335.
- [181] Y. Iguchi, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Chemosphere* 53 (2003) 1193-1199.
- [182] R. Scotti, M. D'Arienzo, F. Morazzoni, I. R. Bellobono, *Appl. Catal.*, B 88 (2009) 323-330.
- [183] M. Noorjahan, *Appl. Catal.*, B 47 (2004) 209-213.
- [184] V. Brezova, M. Jankovicova, M. Soldan, A. Blazkova, M. Rehakova, I. Surina, M. Ceppan, B. Havlinova, *J. Photochem. Photobiol.*, A 83 (1994) 69-75.
- [185] S. M. Cho, W. Y. Choi, *J. Photochem. Photobiol.*, A 143 (2001) 221-228.
- [186] P. S. M. Dunlop, T. A. McMurray, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, *J. Photochem. Photobiol.*, A 196 (2008) 113-119.



- [187] A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. G. Elipe, J. M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, *Appl. Catal.*, B 7 (1995) 49-63.
- [188] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, J. Photochem. Photobiol., A 163 (2004) 271-286.
- [189] S. Gelover, P. Mondragón, A. Jiménez, J. Photochem. Photobiol., A 165 (2004) 241-246.
- [190] M.-J. López-Muñoz, R. v. Grieken, J. Aguado, J. Marugán, *Catal. Today* 101 (2005) 307-314.
- [191] Y. Chen, E. Stathatos, D. Dionysiou, *Surf Coat Tech* 202 (2008) 1944-1950.
- [192] Y. Li, X. Li, J. Li, J. Yin, *Water Res.* 40 (2006) 1119-1126.
- [193] G. L. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J. G. Collin, J. Hazard. Mater. 157 (2008) 209-219.
- [194] X. W. Zhang, L. C. Lei, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 827-833.
- [195] A. H. El-Sheikh, A. P. Newman, H. Al-Daffae, S. Phull, N. Cresswell, S. York, *Surf Coat Tech* 187 (2004) 284-292.
- [196] *Taylor & Francis Group, LLC, Handbook of Photochemistry, third ed., 2006.*
- [197] C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc. A* 235 (1956) 518-536.
- [198] E. Fischer, *Newsletters* 21 (1984) 33-34.
- [199] H. Z. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481-3487.
- [200] Z. Pap, V. Danciu, Z. Cegled, A. Kukovecz, A. Oszko, A. Dombi, K. Mogyorosi, *Appl. Catal.*, B 101 (2011) 461-470.
- [201] N. Balazs, K. Mogyorosi, D. F. Sranko, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszko, A. Dombi, P. Sipos, *Appl. Catal.*, B 84 (2008) 356-362.
- [202] N. Balazs, D. F. Sranko, A. Dombi, P. Sipos, K. Mogyorosi, *Appl. Catal.*, B 96 (2010) 569-576.
- [203] G. Veréb, Z. Ambrus, Z. Pap, Á. Kmetykó, A. Dombi, V. Danciu, A. Cheesman, K. Mogyorosi, *Applied Catalysis A: General* 417-418 (2012) 26-36.
- [204] R. H. Chu, J. C. Yan, S. Y. Lian, Y. H. Wang, F. C. Yan, D. W. Chen, *Solid State Communications* 130 (2004) 789-792.
- [205] Z. Tang, J. Zhang, Z. Cheng, Z. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 314-317.
- [206] M. Gopal, W. J. M. Chan, L. C. DeJonghe, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 6001-6008.
- [207] X. Y. Gao, H. L. Feng, J. M. Ma, Z. Y. Zhang, J. X. Lu, Y. S. Chen, S. E. Yang, J. H. Gu, *Physica B* 405 (2010) 1922-1926.
- [208] H. W. Wang, H. C. Lin, C. H. Kuo, Y. L. Cheng, Y. C. Yeh, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 633-636.
- [209] S. Kim, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 5143-5149.
- [210] B. Van Aken, L. S. Lin, *Water Science and Technology* 64 (2011) 1226-1232.
- [211] R. B. Thurman, C. P. Gerba, *Crc Critical Reviews in Environmental Control* 18 (1988) 295-315.
- [212] A. M. Pisarevskii, A. V. Kaverin, G. P. Lepnev, Y. I. Nikolaev, *Russ J Appl Chem* 71 (1998) 1482-1484.
- [213] R. A. Khaydarov, R. R. Khaydarov, R. L. Olsen, S. E. Rogers, *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 53 (2004) 567-572.
- [214] L. Hitchcock, J. R. Anderson, D. Johnson, T. J. White, *Journal of Environmental Health* 62 (2000) 27-31.
- [215] D. S. Blanc, P. Carrara, G. Zanetti, P. Francoli, *Journal of Hospital Infection* 60 (2005) 69-72.
- [216] C. W. Beer, L. E. Guilmartin, T. F. McLoughlin, T. J. White, *Journal of Environmental Health* 61 (1999) 9-12.
- [217] L. Villén, F. Manjón, D. García-Fresnadillo, G. Orellana, *Appl. Catal.*, B 69 (2006) 1-9.
- [218] C. Karunakaran, S. Senthilvelan, S. Karuthapandian, K. Balaraman, *Catalysis Communications* 5 (2004) 283-290.

- [219] C. Karunakaran, P. Anilkumar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 265 (2007) 153-158.
- [220] S. Punyani, P. Narayana, H. Singh, P. Vasudevan, *J. Sci. Ind. Res.* 65 (2006) 116-120.
- [221] G. M. Brion, J. Silverstein, *Water Res.* 33 (1998) 169-179.
- [222] Y. Nishiyama, M. Terazima, Y. Kimura, *Chemical Physics Letters* 491 (2010) 164-168.
- [223] I. Rosenthal, C. M. Krishna, G. C. Yang, T. Kondo, P. Riesz, *Febs Lett* 222 (1987) 75-78.
- [224] K. Saito, K. Takeshita, J. I. Ueda, T. Ozawa, *J. Pharm. Sci.* 92 (2003) 275-280.
- [225] P. K. J. Robertson, L. A. Lawton, B. Cornish, M. Jaspars, *J. Photochem. Photobiol., A* 116 (1998) 215-219.
- [226] J. Cunningham, S. Srijaranai, *J. Photochem. Photobiol., A* 43 (1988) 329-335.
- [227] Y. Nosaka, T. Daimon, A. Y. Nosaka, Y. Murakami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 2917-2918.
- [228] Y. Nosaka, H. Natsui, M. Sasagawa, A. Y. Nosaka, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 12993-12999.
- [229] V. Caratto, B. Aliakbarian, A. A. Casazza, L. Setti, C. Bernini, P. Perego, M. Ferretti, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2095-2101.
- [230] P. Gorska, A. Zaleska, J. Hupka, *Separation and Purification Technology* 68 (2009) 90-96.
- [231] K. E. Rajashekhar, L. G. Devi, *J. Mol. Catal. A: Chem* 374 (2013) 12-21.
- [232] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2417-2420.
- [233] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, *J. Photochem. Photobiol., A* 216 (2010) 179-182.
- [234] Z. Pap, E. Karacsonyi, Z. Cegled, A. Dombi, V. Danciu, I. C. Popescu, L. Baia, A. Oszko, K. Mogyorosi, *Appl. Catal., B* 111 (2012) 595-604.
- [235] K. Mogyorosi, E. Karacsonyi, Z. Cegled, A. Dombi, V. Danciu, L. Baia, Z. Pap, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 65 (2013) 277-282.
- [236] T. Busani, R. A. B. Devine, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 870-875.
- [237] V. Etacheri, M. K. Seery, S. J. Hinder, S. C. Pillai, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3744-3752.
- [238] M. R. Ayers, A. J. Hunt, *Mater. Lett.* 34 (1998) 290-293.